

UNIVERSITE DE GENEVE

Faculté des sciences

Département de physique
de la matière condensée

Professeur M. Peter
Professeur G.-J. Béné

Résonance de spin électronique
sur des Terres Rares
dans des alliages monocristallins dilués
à base de Palladium

THESE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Walter ZINGG

de

Rapperswil (Be)

Thèse No 1663

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1974

UNIVERSITE DE GENEVE

Faculté des sciences

Département de physique
de la matière condensée

Professeur M. Peter
Professeur G.-J. Béné

Résonance de spin électronique

sur des Terres Rares

dans des alliages monocristallins dilués

à base de Palladium

THESE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Walter ZINGG

de

Rapperswil (Be)

Thèse No 1663

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1974

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur M. PETER et du professeur G.-J. BENE, directeurs de thèse, et d'une commission composée du professeur B. GIOVANNINI (Faculté des sciences) et de M. Ph. MONOD (Chargé de recherches, Université de Paris-Sud) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 2 juillet 1974

Le Doyen:
Jean Muller

Thèse No 1663



Remerciements

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, grâce à l'hospitalité des Professeurs M.Peter et G.-J.Béné et sous leur bienveillante direction. Nous sommes reconnaissant au Professeur B.Giovannini et à M.Ph.Monod (Chargé de Recherches, Université de Paris-Sud) pour avoir accepté de se joindre au jury de thèse.

Le Professeur D.Shaltiel a été à l'origine de nos mesures sur des monocristaux. Nous le remercions chaleureusement pour les conseils et suggestions qu'il nous a prodigués au cours de fréquents contacts. Une partie importante de cette recherche s'est faite en collaboration avec le Dr. R.A.B.Devine.

La réalisation expérimentale a été possible grâce à l'accueil du Professeur R.Lacroix et de son groupe. Nous remercions particulièrement le Professeur H.Bill pour sa disponibilité et le Dr. J.-M.Moret dont les nombreux sacrifices ont permis cette collaboration fructueuse.

Notre reconnaissance s'adresse spécialement au Dr. J.Buttet, Chargé de Recherches, pour son aide dans la phase finale de ce travail. Nous tenons aussi à souligner que l'interprétation des résultats de PdGd revient dans une large mesure au Professeur R.Orbach.

L'assistance technique aussi compétente que joviale de P.-E.Bisson nous a rendu des services toujours appréciés.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0057

Table des Matières

Chapitre I Introduction (historique)

PARTIE THEORIQUE

Chapitre II Résonance et relaxation

- A. Précession libre
- B. Spin isolé et formalisme de Kubo
- C. Résonance d'impuretés magnétiques dans un métal
 - 1. Réponse dynamique
 - 2. Facteurs g différents
 - 3. Facteurs g égaux
 - a) Régime isothermique
 - b) "Bottleneck"
- D. Théorie de relaxation selon Redfield
 - 1. Equations générales
 - 2. Relaxation dans un alliage dilué

Chapitre III Champ cristallin

- A. Ion libre
- B. Champ cristallin dans les Terres Rares
- C. Quadruplet Γ_8

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV Préparation d'échantillons et mesures

- 1. Métallurgie
- 2. Mesure ESR et sensibilité

Table des Matières

Chapitre I Introduction (historique)

PARTIE THEORIQUE

Chapitre II Résonance et relaxation

- A. Précession libre
- B. Spin isolé et formalisme de Kubo
- C. Résonance d'impuretés magnétiques dans un métal
 - 1. Réponse dynamique
 - 2. Facteurs g différents
 - 3. Facteurs g égaux
 - a) Régime isothermique
 - b) "Bottleneck"
- D. Théorie de relaxation selon Redfield
 - 1. Equations générales
 - 2. Relaxation dans un alliage dilué

Chapitre III Champ cristallin

- A. Ion libre
- B. Champ cristallin dans les Terres Rares
- C. Quadruplet Γ_8

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV Préparation d'échantillons et mesures

- 1. Métallurgie
- 2. Mesure ESR et sensibilité

Chapitre V

Structure fine d'un état S : PdGd

1. Introduction
2. Résultats
3. Interprétation
 - a) Paramètre de structure fine b_4
 - b) "Hopping" et raie centrale
 - c) Paramètre d'échange

Chapitre VI

Etats non-S

- A. Effets de champ cristallin dans PdEr
 1. Résultats expérimentaux
 2. Hamiltonien : diagonalisation et calcul d'intensité
 3. Calcul de relaxation par Redfield
 4. Détermination des paramètres
- B. Effets de champ cristallin dans PdDy
 1. Mesures
 2. Interprétation
 3. Calcul de l'échange
- C. Nature de l'échange
 1. Décomposition orbitale
 2. Origine de l'échange antiferromagnétique
 3. Echange anisotrope

Chapitre VII

Conclusion

Appendice

Bibliographie.

Ce travail traite de résonance magnétique électronique dans des alliages dilués. Les mesures ont porté sur des monocristaux de Pd dopés de Terres Rares. Elles ont permis de mettre en évidence les effets de champ cristallin dans un métal par :

- 1° la résolution de la structure fine du Gd^{3+} (état S) et
- 2° le comportement anisotrope attribué à un quadruplet Γ_8 de deux états non-S (Dy^{3+} et Er^{3+}).

Pour situer le sujet, nous évoquerons quelques travaux expérimentaux historiques qui ont stimulé le développement de la résonance de spin électronique (ESR) dans les alliages dilués. Récemment, la Conférence de Haute-Nendaz a été consacrée à ce thème et R.Orbach et al. (EPR of Magnetic Ions in Metals, Proceed. of Conference in Haute-Nendaz, Sept.1973) en ont donné un aperçu exhaustif.

La résonance de spin électronique (ESR) dans les métaux découverte en 1956 par J.Owen et al.(1956) sur l'alliage CuMn n'a connu qu'un essor relativement modéré pendant ses premières années d'existence. Les difficultés d'ordre expérimental qu'il a fallu surmonter n'y sont pas étrangères. Parmi les premières contributions importantes à la résonance électronique dans les métaux figurent les recherches sur des alliages à susceptibilité élevée (M.Peter (1961); M.Peter et al. a) (1962); D.Shaltiel et al. a) (1964)) ainsi que sur plusieurs composés intermétalliques (D.Shaltiel et al. b) (1964); D.Shaltiel et al. (1965)) effectuées à Bell Telephone Lab. Le dixième anniversaire (1966) reste marqué par une oeuvre de pionnier signée D.Griffith et al. (1966) : l'observation d'un état non-S (Er^{3+} , doublet Γ_7) dans AgEr. En 1967 paraît un travail tout aussi original sur la même Terre Rare dans MgEr (C.R.Burr et al. (1967)). La distinction expérimentale importante entre ces deux travaux mérite d'être soulignée : dans le premier cas (AgEr) il s'agit d'une poudre et dans le second (MgEr) d'un monocristal de structure hexagonale. Les perspectives

esquissées par ces deux expériences originales sont aujourd'hui encore loin d'être épuisées.

Dès cette époque commence à Genève une étude systématique de la résonance du Gadolinium dans des alliages (M.Peter et al. (1967); H.Cottet et al. (1967)) à susceptibilité élevée. Dans ce contexte, le développement de la théorie de champ moléculaire (H.Cottet et al. (1968)) et la description des effets dynamiques d'impuretés magnétiques (B.Giovannini et al. (1966)) ont assuré à la résonance dans les métaux un terrain prospère.

Tandis que les propriétés de résonance du Gd^{3+} dans les alliages dilués (H.Cottet et al. (1970)) sous forme de poudre ne mettaient en évidence que l'interaction d'échange entre ions localisés et électrons de conduction, les premières expériences sur des monocristaux de PdGd révélaient la structure fine (R.A.Devine et al. a) (1972)) de cet état S.

Dès les années 70, les succès de l'ESR se multiplient à un rythme accéléré. Le groupe Orbach à Los Angeles observe pour la première fois dans un métal la résonance du Dysprosium, état non-S (D.Davidov et al. a) (1971)) et la structure hyperfine de l'Erbium (R.Chui et al. (1970)) dans l'argent. De nombreux travaux concernant ces mêmes ions dans différents hôtes tels Th (D.Davidov et al. a) (1972)), Ir (D.Davidov et al. b) (1972)), Rh (D.Davidov et al. b) (1971)), Pt (D.Davidov et al. c) (1972)), Au (E.P.Chock et al. (1972); D.Davidov et al. d) (1972)) et Al (C.Rettori et al. a) (1973)). Le système MgGd (L.J.Tao et al. (1971); P.H.Zimmermann et al. (1972)) mérite une mention spéciale car il présente simultanément des effets de structure fine, de goulot d'étranglement ("bottleneck") et de transfert d'aimantation par échange ("hopping").

Dans ce contexte se situent également nos mesures sur les systèmes PdEr (R.A.B.Devine et al. b) (1972)) et PdDy (R.A.Devine et al. c) (1972)) qui font l'objet du chapitre VI. Dans les deux cas, le champ de résonance de certaines transitions varie fortement en fonction de

l'orientation du champ magnétique. Ce comportement anisotrope est caractéristique d'un quadruplet Γ_8 . Il confirme l'importance du champ cristallin dans les métaux dont les effets se manifestent sur la chaleur spécifique (G.Williams et al. (1969)), les propriétés magnétiques (H.W.de Wijn et al. (1973); P.L.Li et al. (1973)), la diffusion de neutrons (H.R.Purwins et al. (1973); R.J.Birgeneau et al. (1971)), l'effet Møssbauer (I.Novik et al. (1972); F.Gonzales-Jimenez et al. (1973); G.K.Shenoy et al. (1973)), la résistivité (A.P.Murani et al. (1973)), etc.

Bien que l'anisotropie de la résonance de spin dans les monocristaux ait suscité un intérêt considérable, les problèmes liés au "bottle-neck" (G.Weimann et al. (1972); G.Koopmann et al. (1972); L.L.Hirst et al. (1973)) tiennent toujours beaucoup d'esprits en haleine. En outre, de nombreux travaux concernent la résonance d'impuretés magnétiques dans des supraconducteurs (U.Engel et al. (1973); C.Rettori et al. b) (1973); D.Davidov et al. a) (1973)). De telles mesures permettent de corrélérer le taux de relaxation des électrons de conduction vers le réseau à la variation de la température de transition supraconductrice (K.Maki (1973); D.Davidov et al. b) (1973)).

Il est curieux de constater le monopole que détiennent, en ESR comme dans d'autres domaines, les alliages dilués. Outre l'intérêt que présente ce champ d'investigation en soi, il faut reconnaître que les propriétés de moments localisés constituent d'utiles prémisses aux problèmes de magnétisme collectif.

L'objet principal de ce travail de thèse consistait à observer la résonance électronique d'un ion magnétique non-S, c'est-à-dire possédant un moment orbital non nul. Notre choix s'est porté sur les Terres Rares qui, en un certain sens se comportent plus simplement que les éléments de transition d. Les propriétés magnétiques de la série 4f sont en effet mieux préservées à cause des couches externes $5s^2$ et $5p^6$. Quant aux mobiles qui ont prévalu au choix du Palladium comme matrice hôte, ils sont de nature pragmatique :

- Les propriétés de ce métal sont bien connues parce qu'il était et est toujours le point de mire de multiples recherches.
- La technique de recristallisation (chap.IV) permet d'obtenir facilement pour le Palladium des monocristaux d'une forme adéquate pour l'ESR.

Il nous paraît utile aussi de mentionner quatre atouts expérimentaux grâce auxquels les effets de champ cristallin ont pu être décelés :

- 1) Mesures sur des monocristaux,
- 2) Concentrations faibles (≤ 1000 ppm),
- 3) Basses températures ($\leq 4.2^\circ\text{K}$),
- 4) Fréquence microonde environ 10GHz.

Dans une première partie théorique, nous présenterons quelques aspects généraux de résonance (II.A) et certaines notions de réponse linéaire selon Kubo (II.B). La section II.C contient les conséquences importantes pour la résonance dans les alliages dilués des équations de Hasegawa, des théories de champ moléculaire et de fonctions de réponse. La théorie de relaxation de Redfield dont nous nous sommes servis pour interpréter les largeurs de raie du système PdEr est brièvement exposée dans la section II.D.

Le chapitre III rappelle certaines propriétés de l'ion libre (section III.A) et quelques aspects importants du champ cristallin pour les Terres Rares (section III.B). La section III.C est consacrée au quadruplet cristallin Γ_8 .

La partie expérimentale commence par un chapitre technique (chap.IV) où sont décrites la préparation des échantillons (IV.1) et la méthode de mesure (IV.2). Les résultats expérimentaux, leurs analyses et interprétations font l'objet du chapitre V pour le PdGd (structure fine d'un état S) et du chapitre VI pour les systèmes PdEr et PdDy (effets de champ cristallin sur des états non-S).

P A R T I E T H E O R I Q U E

Chapitre II

RESONANCE ET RELAXATION

Dix ans se sont écoulés entre la publication de l'article de H.Hasegawa (1959) et ceux de H.J.Spencer et al. (1969), R.Orbach et al. (1969) et J.Dupraz et al. (1970) pour établir les fondements de la résonance magnétique électronique (ESR) dans les alliages dilués.

Le problème consiste à décrire le comportement d'une impureté magnétique de spin $\vec{S}_i$ et moment magnétique $\vec{M}_i = \gamma_i \hbar \vec{S}_i = -g_i \mu_B \vec{S}_i$ plongée dans un métal et couplée à ses électrons de conduction de spin $\vec{S}_e$ et moment magnétique $\vec{M}_e = \gamma_e \hbar \vec{S}_e = -g_e \mu_B \vec{S}_e$. Les facteurs gyromagnétiques $\gamma_{i,e}$ sont ici négatifs alors que $\mu_B = |e| \hbar / (2mc)$ est le module du magnéton de Bohr. Ce système de deux types de spins est soumis à un champ magnétique statique $\vec{H}_0$ et un champ haute fréquence $\vec{H}_1(t) \perp \vec{H}_0$. En outre, des champs internes de nature diverse (moléculaire, dipolaire, hyperfin, etc.) peuvent agir sur ces moments magnétiques. On s'intéresse à l'évolution de ces moments sous l'action du champ total.

La section A rappelle quelques propriétés essentielles de la précession libre d'un moment magnétique. Dans B, le problème du spin isolé est abordé selon le formalisme de Kubo. La résonance d'impuretés magnétiques dans le métal fait l'objet de la section C. Dans la section D, la relaxation est vue sous l'angle de la théorie de Redfield.

A. Précession libre

Il est bien connu qu'un moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{S}$ soumis à un champ magnétique statique $\vec{H}_0$ subit, classiquement, une précession de vitesse angulaire

$\omega_0 = -\gamma H_0$ (1)

où $\gamma = -g|e|/(2mc) = -(2\pi) 2.8024 \text{ MHz/Oe}$ représente le facteur gyromagnétique de l'électron libre.

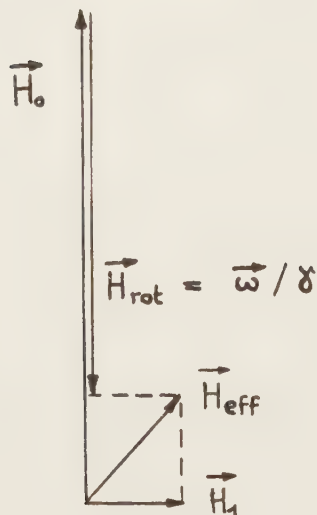


Fig. 1 Diagramme des champs agissant sur un moment magnétique dans le référentiel tournant.

Cette condition découle de l'équivalence du champ radiofréquence dans un référentiel tournant avec la vitesse angulaire $\vec{\omega}$ à un champ fixe $\vec{H}_1$ plus un champ fictif $\vec{H}_{rot} = \vec{\omega} / \gamma$. Il y a résonance lorsque le champ fictif dû à la rotation annule le champ statique, c'est-à-dire

$\vec{H}_0 + \vec{\omega} / \gamma = 0$ (2a)

$\omega_{res} = \omega_0 = -\gamma H_0$ (2b)

(voir Fig.1)

Cette interprétation découle de l'équation de mouvement quantique (Heisenberg)

$i\hbar \frac{d\vec{\mu}}{dt} = [\vec{\mu}, \mathcal{H}]$ (3)

où $\vec{\mu}$ désigne l'opérateur du moment magnétique dans la représentation de Heisenberg reliée à celle de Schrödinger par l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$

$\vec{\mu}(t) = U^\dagger(t, t_0) \vec{\mu}_S(0) U(t, t_0)$ (4)

et $\mathcal{H}$ décrit l'interaction avec le champ magnétique

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(\mu_x H_x + \mu_y H_y + \mu_z H_z) \quad (5)$$

Comme l'équation (3) fait apparaître des commutateurs entre composantes du moment angulaire $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{S}$, on retrouve avec les relations

$$[S_x, S_y] = i S_z \quad \text{et permutations cycliques} \quad (6)$$

l'équation de précession classique

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma (\vec{\mu} \times \vec{H}) \quad (7)$$

Dans un référentiel tournant à la fréquence $\vec{\omega}$ (orienté selon l'axe de rotation), la dérivée identifiée par un ' s'écrit

$$\frac{d'\vec{\mu}}{dt'} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} - \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (8)$$

Selon la figure 1, nous écrivons $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1(\omega)$ avec $\vec{H}_0 // \vec{\omega}$ et $\vec{H}_1 \perp \vec{H}_0$. L'équation (8) devient alors

$$\frac{d'\vec{\mu}}{dt'} = \gamma \vec{\mu} \times (\vec{H}_0 + \vec{\omega}/\gamma) + \gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_1(\omega) \quad (9)$$

Il y a résonance lorsque le premier terme s'annule (condition (2)) et que par conséquent le moment magnétique ne voit plus que le champ radiofréquence dans le système tournant. A résonance ($\omega_{\text{res}} = \omega_0 = -\gamma H_0$), le moment de force exercé par $\vec{H}_1(\omega)$ peut alors inverser le moment magnétique ("spin-flip") ce qui se traduit par une absorption d'énergie du champ radiofréquence.

B. Spin isolé et formalisme de Kubo

Considérons d'abord l'équation de mouvement

$$i\hbar \frac{dS^\alpha}{dt} = [S^\alpha, \mathcal{H}] \quad (10)$$

où α désigne les composantes de l'opérateur de spin $\vec{S}(t)$ selon Heisenberg et $\mathcal{H}$ l'hamiltonien magnétique. Dans un champ statique H_0 (supposé selon z), nous aurons

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma\hbar H_0 S^z = \hbar\omega_0 S^z \quad (11)$$

L'équation (10) montre que S^z est une constante du mouvement. La valeur moyenne de S^z définit la susceptibilité statique χ_0 .

$$\chi_0 = \frac{\gamma\hbar \langle S^z \rangle}{H_0} \quad (12)$$

L'équation pour la composante transversale $S^-(t) = e^{i\omega_0 S^z t} S^-(0) e^{-i\omega_0 S^z t}$ devient

$$i \frac{dS^-}{dt} = -\gamma H_0 [S^-, S^z] = -\gamma H_0 S^- = \omega_0 S^- \quad (13)$$

d'où

$$S^-(t) = S^-(0) e^{-i\omega_0 t} \quad (14)$$

Si un champ d'excitation radiofréquence $\vec{H}_1(t) = \vec{H}_1 e^{-i\omega t}$ est appliqué dans le plan (x,y) perpendiculaire au champ statique H_0 (selon z), l'hamiltonien contient alors en plus de (11) la perturbation $\mathcal{H}_1(t)$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) = -\gamma\hbar H_0 S^z - \gamma\hbar [S^x H_1^x(t) + S^y H_1^y(t)] \\ &= -\gamma\hbar H_0 S^z - \frac{1}{2}\gamma\hbar [S^+(t) H_1^- + S^-(t) H_1^+] e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (15)$$

Dans cette formule, les composantes transverses du champ radiofréquence sont $H_1^+ = H_1^x + iH_1^y$ et $H_1^- = H_1^x - iH_1^y$. En exprimant les opérateurs de spin dans la représentation d'interaction, l'évolution s'écrit à l'aide de la formule de Kubo (R.Kubo (1957); B.Giovannini (1972))

$$\langle \delta S^- \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [S^-(t), \mathcal{H}_1(t')] \rangle dt' \quad (16)$$

On trouve alors pour l'aimantation transverse

$$\gamma \hbar \langle \delta S^- \rangle = -\frac{1}{2} \gamma^2 \hbar i \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [S^-(t), S^+(t')] \rangle \theta(t-t') H_1^- e^{-i\omega t'} dt' \quad (17)$$

La fonction de réponse est définie selon Kubo (H.J.Spencer et al. (1969)) par la valeur moyenne du commutateur retardé de l'opérateur de spin

$$F_R(\tau) = -i \langle [S^-(\tau), S^+(0)] \rangle \theta(\tau) \quad (18)$$

Ainsi, après transformation de Fourier, l'aimantation dépendant de la fréquence s'écrit

$$\gamma \hbar \langle \delta S^- \rangle = \left(\frac{1}{2}\right) \gamma^2 \hbar F_R(\omega) H_1^-(\omega) \quad (19)$$

La fonction de réponse $F_R(\omega)$ s'obtient à l'aide de l'équation de mouvement dérivée de (18)

$$i \frac{\partial}{\partial t} F_R(t) = -2\delta(t) S^Z - i \left\langle \left[\frac{\partial S^-(t)}{\partial t}, S^+(0) \right] \right\rangle \theta(t) \quad (20)$$

En introduisant selon (10)

$$i \hbar \frac{\partial S^-}{\partial t} = -[S^-, \gamma \hbar H_0 S^Z] = \hbar \omega_0 S^- \quad (21)$$

et en prenant la transformée de Fourier, on trouve avec $i \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \omega$

$$\omega F_R(\omega) = -2S^Z + \omega_0 F_R(\omega) \quad (22)$$

ou

$$F_R(\omega) = \frac{-2S^Z}{\omega - \omega_0} \quad (23)$$

Comme $-\gamma^2 \hbar \langle S^Z \rangle = -\gamma \chi_0 H_0 = \omega_0 \chi_0$,

on trouve avec (19) et (23) pour la susceptibilité transverse

$$\chi^-(\omega) = \frac{\gamma \hbar \langle \delta S^- \rangle}{H_1^-(\omega)} = \frac{\omega_0}{\omega - \omega_0} \chi_0 \quad (24)$$

Ainsi l'équation de mouvement d'un spin isolé décrit par l'hamiltonien (15) conduit à la fonction de réponse (24) caractérisée par un pôle

à la fréquence de résonance $\omega_0 = -\gamma H_0$.

Un terme important fait défaut dans l'équation initiale (10) : la relaxation. Avec un taux de relaxation Δ , l'équation de mouvement devient

$$i\hbar \frac{\partial S^\alpha}{\partial t} = \underbrace{[S^\alpha, \mathcal{H}]}_{\text{précession}} - i\hbar \Delta \underbrace{\left(S^\alpha - \frac{\chi_0}{\hbar\gamma} H^\alpha\right)}_{\text{relaxation}} \quad (25)$$

où le second terme exprime comme il se doit la relaxation vers le champ instantané (champ statique + champ radiofréquence). Les taux de relaxation longitudinale et transversale sont supposés identiques. Avec l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar H_0 S^z - \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar [S^+(t)H_1^-(t) + S^-(t)H_1^+(t)] \quad (26)$$

on trouve en omettant la variable t pour la composante transverse S^-

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} S^- = -\gamma\hbar H_0 \underbrace{[S^-, S^z]}_{S^-} - \frac{1}{2}\gamma\hbar \underbrace{[S^-, S^+]}_{-2S^z} H_1^- - i\hbar \Delta S^- + i(\Delta/\gamma)\chi_0 H_1^- \quad (27)$$

De la transformée de Fourier de cette équation

$$(\omega - \omega_0 + i\Delta) \hbar S^-(\omega) = \left[H_0 + i(\Delta/\gamma)\right] \chi_0 H_1^-(\omega) \quad (28)$$

on déduit la fonction de réponse, la susceptibilité dynamique transverse

$$\chi^-(\omega) = \frac{\omega_0 - i\Delta}{\omega - \omega_0 - i\Delta} \chi_0 \quad (29)$$

La résonance est désormais caractérisée par un pôle complexe en $\omega_{\text{res}} = \omega_0 - i\Delta$ dont les parties réelle et imaginaire correspondent respectivement à la fréquence de résonance et au taux de relaxation.

C. Résonance d'impuretés magnétiques dans un métal

Comme une littérature abondante existe à ce sujet, nous nous limiterons aux aspects essentiels du problème. Quelques considérations générales exposées dans le paragraphe 1 permettront de mieux saisir la signification des équations familières du g-shift et de la largeur de raie.

C.1. Réponse dynamique

Un alliage dilué comporte deux types de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_e$ respectivement associés aux électrons localisés sur les impuretés et aux électrons de conduction. L'interaction d'échange $\mathcal{J}$ traduit le couplage entre impuretés et électrons de conduction. Le problème de la résonance consiste à décrire le comportement dynamique des aimantations $\vec{M}_i$ et $\vec{M}_e$ de ces deux types d'électrons lorsque le système est soumis à un champ statique $\vec{H}_0$ (orienté selon z) et un champ radiofréquence transverse $\vec{H}_1(t)$. L'évolution de chaque aimantation répond à une équation semblable à (25). Dans le modèle du champ moléculaire (M. Peter et al. (1967), H. Cottet et al. (1968), B. Giovannini, thèse (1968), J. Dupraz et al. (1970)), on considère deux équations de Bloch connues sous le nom d'équations de Hasegawa (H. Hasegawa (1959))

$$i \frac{d}{dt} M_i^\alpha = [M_i^\alpha, \mathcal{H}] - i \Delta_i \{M_i^\alpha - \chi_i (H^\alpha + \lambda M_e^\alpha)\} \quad (30a)$$

$$i \frac{d}{dt} M_e^\alpha = [M_e^\alpha, \mathcal{H}] - i \Delta_e \{M_e^\alpha - \chi_e (H^\alpha + \lambda M_i^\alpha)\} \quad (30b)$$

L'indice α représente l'une des composantes x, y ou z. Δ_i et Δ_e sont les taux de relaxation des impuretés et des électrons de conduction et χ_i et χ_e leurs susceptibilités respectives.

On remarque tout d'abord que chaque aimantation relaxe vers le champ local instantané $\vec{H} + \lambda \vec{M}_{e,i}$ dit "moléculaire" parce qu'il contient une contribution proportionnelle à l'autre aimantation. λ désigne la constante de champ moléculaire $\lambda = 2 \mathcal{J} / (g_i g_e)$.

Un second couplage entre les deux équations provient du terme de précession par l'intermédiaire de l'hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$. Le premier terme représente l'hamiltonien du système impuretés + électrons de conduction sans interaction alors que $\mathcal{H}_1$ décrit l'échange (H.J.Spencer et al. (1969); R.Orbach et al. (1969); J.Dupraz et al. (1970))

$$\mathcal{H}_0 = \omega_i \sum_j S_j^z + \frac{1}{2} \omega_e \sigma_0^z + \sum_{\vec{k}, \nu} (\epsilon_{\vec{k}} - E_F) a_{\vec{k}, \nu}^+ a_{\vec{k}, \nu} \quad (31a)$$

$$\mathcal{H}_1 = - (\mathcal{J}/N) \sum_{\vec{q}, j} e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \vec{S}_j \cdot \vec{\sigma}_{\vec{q}} \quad (31b)$$

Dans ces équations, $\omega_i = -\gamma_i H_0$ et $\omega_e = -\gamma_e H_0$ sont les fréquences de résonance des impuretés et des électrons de conduction sans interaction; $\vec{\sigma}_{\vec{q}}$ désigne la polarisation de spin des électrons de conduction; $a_{\vec{k}, \nu}^+$ et $a_{\vec{k}, \nu}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons d'impulsion $\vec{k}$ et spin ν avec l'énergie $\epsilon_{\vec{k}}$ (E_F = énergie de Fermi); N représente le nombre de sites.

De nombreux auteurs ont traité le problème de la résonance dans un alliage dilué (M.B.Walker (1968 et 1970); W.Götze et al. (1971); P.Wölfle (1971); D.C.Langreth et al. (1972); T.Plefka (1973); S.E.Barnes et al. (1973)). Il consiste à calculer dans l'esprit de la théorie de réponse linéaire (R.Kubo (1957); B.Giovannini (1972)) la susceptibilité dynamique transverse des impuretés et des électrons de conduction. Cette fonction de réponse doit remplir des conditions de symétrie, les relations de causalité et adopter une valeur réelle dans la limite statique :

$$\text{Re } \chi^-(\omega, H) = \text{Re } \chi^-(-\omega, -H) \quad (32a)$$

$$\text{Im } \chi^-(\omega, H) = \text{Im } \chi^-(-\omega, -H) \quad (32b)$$

$$\text{Re } \chi^-(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int \frac{\text{Im } \chi^-(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (32c)$$

$$\text{Im } \chi^-(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int \frac{\text{Re } \chi^-(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (32d)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im } \chi^-(\omega) = 0 \quad (32e)$$

Dans les relations de causalité (32c,d), P signifie "partie principale". La susceptibilité transverse totale du système impuretés + électrons de conduction peut se mettre sous la forme (J.Dupraz et al. (1970))

$$\chi^-(\omega) = \chi_i^-(\omega) + \chi_e^-(\omega) = \frac{A}{\omega - \omega_1} + \frac{B}{\omega - \omega_2} \quad (33)$$

où A et B sont des constantes et ω_1 et ω_2 sont les fréquences propres du système. Nous considérerons les régimes particulièrement intéressants du point de vue expérimental en indiquant les relations qui les caractérisent.

C.2. Facteurs g différents

Les fréquences de résonance sont alors différentes ($\omega_1 \neq \omega_2$). Le pôle de la susceptibilité $\chi^-(\omega)$ qui correspond aux impuretés s'écrit alors

$$\omega_1 = \omega_i - (\mathcal{J}/N) \langle \sigma_O^Z \rangle - \mathcal{J}^2 E'(\omega_i) - i \Delta_i \quad (34)$$

Dans cette équation, $\langle \sigma_O^Z \rangle / N$ représente la polarisation de spin uniforme par site et $E'(\omega)$ est une "self"-énergie dont nous reproduisons la formule (J.Dupraz et al. (1970)) dans la limite $\omega, \omega_i \ll kT$ appropriée à la situation expérimentale

$$E'(\omega) = 2 \left[\eta(E_F) \right]^2 \left\{ (2\omega - \omega_i) \left[1 + \ln \left| \frac{0.58D}{kT} \right| \right] + \omega_e \ln 2 + i 2\pi kT \right\} \quad (35)$$

$\eta(E_F)$ est la densité d'états par atome et par direction de spin des électrons de conduction au niveau de Fermi et D désigne la demi-largeur de la bande de conduction. Cette formule est utile pour calculer les effets de deuxième ordre dans le paramètre de perturbation $\mathcal{J}\eta(E_F)$ sur les propriétés de résonance.

Considérons tout d'abord le terme linéaire en $\mathcal{J}$ dans la formule (34). Ce terme est réel et il produit un déplacement de la fréquence de résonance. En remarquant que la polarisation de spin uniforme $\langle \sigma_O^Z \rangle / N$

est proportionnelle à la densité d'états $\eta(E_F)$ à cause des relations

$$\langle \sigma_O^Z \rangle / (NH_O) = \chi_O / (\gamma_e \hbar) = \frac{1}{2} \gamma_e \hbar \eta(E_F) \quad (36)$$

on trouve avec $\omega_i = -\gamma_i H_O$ la formule de K.Yosida (1957)

$$\Delta g = g_i \frac{\omega_1 - \omega_i}{\omega_i} = \frac{1}{2} g_e \mathcal{J} \eta(E_F) \approx \mathcal{J} \eta(E_F) \quad (37)$$

Cette relation pour le g-shift peut cependant aussi être dérivée à partir d'une considération simple sur l'interaction d'échange. Pour un ion localisé de spin $\vec{S}$, l'hamiltonien de l'effet Zeeman statique et de l'échange a la forme

$$\mathcal{H} = g_i \mu_B \vec{H} \vec{S} - \mathcal{J} \vec{S} \vec{\sigma} \quad (\mu_B > 0) \quad (38)$$

où $\vec{\sigma}$ représente la polarisation de spin par site des électrons de conduction. Avec la définition de la susceptibilité statique $-g_e \mu_B \langle \sigma^Z \rangle = \chi_O H$, l'énergie d'un niveau Zeeman avec M la valeur propre de S^Z devient

$$E_M = \mu_B H M \left(g_i + \frac{\mathcal{J} \chi_O}{2 g_e \mu_B} \right) \quad (39a)$$

$$= g_i \mu_B M \left(H + \frac{\mathcal{J} \chi_O H}{2 g_e g_i \mu_B} \right) \quad (39b)$$

Ces équations montrent bien que l'effet de l'échange peut être interprété soit comme un g-shift donné par la formule (37) de Yosida (avec $\chi_O = \frac{1}{2} g_e^2 \mu_B^2 \eta(E_F)$) soit comme un champ effectif avec $M_e = \chi_O H$ l'aimantation des électrons de conduction et $\lambda = \mathcal{J} / (g_e g_i \mu_B^2)$ la constante de champ moléculaire.

Au deuxième ordre dans la formule (35), l'interaction d'échange produit un élargissement de la raie de résonance. Nous reviendrons dans la section D de ce chapitre sur un calcul général de la relaxation selon Redfield. Pour l'instant, nous retiendrons que la partie imagi-

naire du pôle ω_i donne la relaxation des électrons localisés. La partie qui provient de l'échange s'appelle le taux de relaxation de Korringa

$$\delta_{ie} = - \mathcal{J}^2 \operatorname{Im} \Xi'(\omega_i) = \frac{\pi}{\hbar} \left[\mathcal{J} \eta(E_F) \right]^2 kT \quad (40)$$

Avec cette équation pour la relaxation des impuretés vers les électrons de conduction et l'équation (37) du shift de Yosida, on vérifie immédiatement la relation de Korringa (J.Korringa (1950)) pour la largeur de raie.

$$\Delta H = \frac{\pi}{g \mu_B} (\Delta g)^2 kT \quad (41)$$

C.3. Facteurs g égaux

Ce cas est très important expérimentalement puisqu'il concerne les impuretés S comme Mn et Gd. Le régime de résonance dépend alors de façon critique du rapport entre le taux de relaxation d'Overhauser δ_{ei} (A.W.Overhauser (1953)) des électrons de conduction vers les impuretés et celui (Δ_e) des électrons de conduction vers le réseau (Fig.2). Le taux de relaxation d'Overhauser est proportionnel à la concentration c d'impuretés et à la densité d'états $\eta(E_F)$ (A.C.Gossard et al. (1967))

$$\delta_{ei} = \frac{8\pi}{3\hbar} J^2 \eta(E_F) c S(S+1) \quad (42)$$

D'une façon générale, g-shift et largeur de raie dépendent du paramètre $\beta = \delta_{ei}/\Delta_e$. Par rapport au shift de Yosida $\Delta g^{(0)}$ et au taux de Korringa δ_{ie} , on peut alors exprimer g-shift et largeur de raie par

$$\Delta g = \Delta g^{(0)} \frac{1}{(1 + \beta)^2} \quad (43)$$

$$\gamma \Delta H = \delta_{ie} \frac{1}{1 + \beta} \quad (44)$$

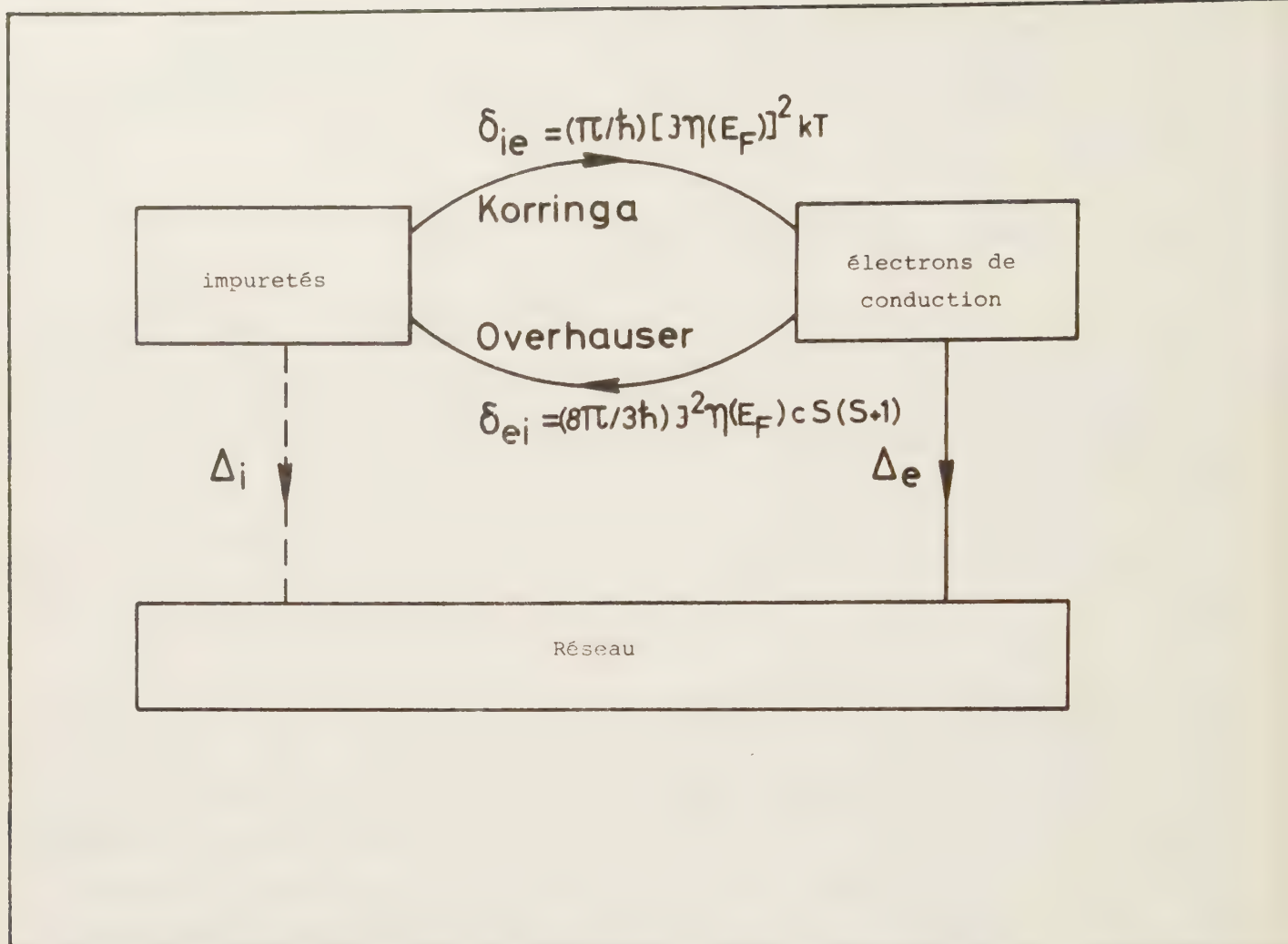


Fig. 2 Diagramme de relaxation électronique dans les alliages dilués.

Très fréquemment, on a affaire aux cas limites a) ou b) suivants :

a) Régime isothermique ($\beta \ll 1$)

Cette situation est réalisée lorsque les électrons de conduction sont en "bon contact thermique" avec le réseau. C'est le cas en particulier pour le système PdGd. La relaxation Δ_e des électrons de conduction (qui ont en partie un caractère d dans le Pd) vers le réseau domine alors celle d'Overhauser δ_{ei} ($\delta_{ei} \ll \Delta_e$).

Dans cette limite, le régime dynamique de relaxation ne diffère guère du cas où les facteurs g sont différents. Comme il découle des formules (43 et 44), g-shift et largeur de raie gardent alors les valeurs de Yosida (37) et de Korringa (40).

b) "Bottleneck" ($\beta \gg 1$)

Il y a "bottleneck" (goulot d'étranglement) lorsque la relaxation vers le réseau est oblitérée. Il ne subsiste alors plus que la relaxation de Korringa δ_{ie} des impuretés vers les électrons de conduction et celle d'Overhauser δ_{ei} en sens inverse (Fig.2). Le couplage entre impuretés et électrons de conduction se traduit alors par une précession en chœur de leurs aimantations respectives. Il s'ensuit une diminution de la largeur de raie par rapport au taux de Korringa et une disparition du g-shift. Dans le régime de "bottleneck", la relation de "bilan détaillé"

$$\chi_i \delta_{ie} = \chi_e \delta_{ei} \quad (45)$$

permet de calculer la largeur de raie à partir de la somme (pondérée par les susceptibilités) des taux de relaxation vers le réseau en accord avec la formule (44)

$$\gamma \Delta H = \frac{\chi_e \Delta_e + \chi_i \Delta_i}{\chi_e + \chi_i} = \frac{\delta_{ie}}{\delta_{ei}} \Delta_e \quad (46)$$

D. Théorie de relaxation de Redfield

La formule de relaxation de Korringa (II.C) demande à être généralisée lorsque les niveaux d'énergies de moments magnétiques proviennent de multiplets cristallins (L.L.Hirst (1969)). Davidov et al. (Phys. Rev. B 8 3563 (1973)) ont observé l'effet d'un état cristallin excité sur la largeur de raie d'une impureté non-S. Dans un tel cas, le comportement linéaire en température prédit par l'équation de Korringa peut être considérablement modifié par la présence de niveaux cristallins proches.

Les équations de relaxation que donne le calcul de Redfield nous ont permis de mieux comprendre les largeurs de raies du système PdEr (chap.VI A.3). Nous exposerons dans un premier paragraphe quelques no-

tions fondamentales de cette théorie avant de traiter la relaxation par échange dans les alliages dilués (D.2).

D.1. Equations générales de Redfield

La théorie de Redfield (C.P.Slichter p.142 (1963)) permet de calculer un taux de relaxation produit par une perturbation $\mathcal{H}_1(t)$. La dérivation de l'équation de relaxation (58) exploite les propriétés de la matrice densité ρ .

Considérons un moment magnétique $\vec{M}$ (moment localisé des impuretés) décrit par un hamiltonien

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (47)$$

où $\mathcal{H}_0$ représente un hamiltonien indépendant du temps (effet Zeeman statique, champ cristallin, etc.) auquel est ajoutée une perturbation dépendant du temps (p.ex. un champ d'échange dont les fluctuations proviennent des spins des électrons de conduction).

Si $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ désignent des états propres de $\mathcal{H}_0$, la valeur moyenne de la composante r de l'aimantation s'exprime par définition de la matrice densité comme

$$\overline{\langle M^r \rangle} = \sum_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M^r | \alpha \rangle \quad (48)$$

La dérivée par rapport à t de cette équation fait appel à l'équation de mouvement de la matrice densité (en représentation de Heisenberg)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \quad (49)$$

Comme $\mathcal{H}_0$ est indépendant du temps, on a recours à la représentation d'interaction

$$\rho^I(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \rho(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t} \quad (50a)$$

$$\mathcal{H}_1^I(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_1(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t} \quad (50b)$$

dans laquelle l'équation de mouvement ne contient plus que la perturbation

$$\frac{d\rho^I}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1^I, \rho^I] \quad (51)$$

En effectuant une intégration itérative, on peut exprimer l'évolution de la matrice densité à l'aide de sa valeur initiale $\rho^I(0)$ par l'équation

$$\frac{d\rho^I}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_1^I(t), \rho^I(0)] + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [\mathcal{H}_1^I(t), [\mathcal{H}_1^I(t'), \rho^I(0)]] dt' \quad (52)$$

Pour calculer l'évolution d'un élément de matrice particulier $\rho_{\alpha\alpha}^I$, il faut tenir compte de la représentation d'interaction pour la perturbation (50b) et prendre ensuite la valeur moyenne sur le temps. Pour le premier terme (si $\mathcal{H}_1$ n'est pas une perturbation harmonique) cette moyenne est nulle. Dans le second terme de (52) apparaissent en revanche les fonctions de corrélation de la perturbation

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t+\tau) | \alpha' \rangle} \quad (53)$$

Si le temps de corrélation caractéristique τ_c de la perturbation est beaucoup plus court que le temps de relaxation T du moment magnétique ($\tau_c \ll T$), l'intégrale du second terme de l'équation (52) peut être étendue à $t = \infty$. A cause des facteurs de phases liés à la représentation d'interaction, cette intégrale permet alors d'introduire les densités spectrales de la perturbation définies par transformation de Fourier des fonctions de corrélation

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_1(t+\tau) | \alpha' \rangle} e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (54)$$

Comme ces densités spectrales sont indépendantes du temps, on peut exprimer l'évolution d'un élément $\rho_{\alpha\alpha}^I$ de la matrice densité par une combinaison linéaire des mêmes éléments à $t = 0$.

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^I}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} \rho_{\beta\beta'}^I(0) \quad (55)$$

Nous adopterons la convention que α, β , etc représentent des états lorsqu'ils sont en indices et les énergies correspondant à ces états ($E(\alpha)$, $E(\beta)$, etc) lorsqu'ils apparaissent en arguments dans l'exponentielle ou les densités spectrales.

Dans l'équation (55), les coefficients de Redfield sont définis comme

$$R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = \frac{1}{2\hbar^2} \left[J_{\alpha\beta\alpha',\beta}(\alpha'-\beta') + J_{\alpha\beta\alpha',\beta}(\alpha-\beta) - \delta_{\alpha',\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma-\beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha',\gamma\beta}(\gamma-\beta') \right] \quad (56)$$

Cette équation suppose la condition implicite $\alpha-\alpha' = \beta-\beta'$ sans laquelle toute valeur moyenne est annulée à cause de l'exponentielle dans l'équation (55). Il est désormais facile d'établir l'équation de relaxation de Redfield. Avant de dériver (48), nous écrivons l'évolution de la matrice densité en représentation de Heisenberg

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0, \rho]_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} \quad (57)$$

l'évolution de l'aimantation devient ainsi

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \overline{M^r} \rangle}{dt} &= \sum_{\alpha\alpha'} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} \langle \alpha' | M^r | \alpha \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha\alpha'} [\mathcal{H}_0, \rho]_{\alpha\alpha'} \langle \alpha' | M^r | \alpha \rangle + \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} \langle \alpha' | M^r | \alpha \rangle \quad (58a) \end{aligned}$$

Dans cette équation, la première somme représente la précession produite par le champ magnétique (terme stationnaire) et le second terme correspond à la relaxation. Si nous nous limitons au terme de relaxation, l'équation de Redfield s'écrit

$$\frac{d\langle \overline{M^r} \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\alpha'} \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} \langle \alpha' | M^r | \alpha \rangle \quad (58b)$$

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les seules grandeurs importantes pour un calcul de relaxation sont les densités spectrales $J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega)$.

D.2. Relaxation dans un alliage dilué selon Redfield

Dans un alliage dilué, une impureté de spin $\vec{S}_i$ située en $\vec{r}_i$ est couplée au spin $\vec{\sigma}(\vec{k})$ d'un électron de conduction de vecteur d'onde $\vec{k}$ par l'hamiltonien d'échange

$$\mathcal{H}_1 = - (\mathcal{J}/N) \sum_{i, \vec{k}} \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \quad (59)$$

où N est le nombre de sites. Nous désignerons par $|a\rangle, |b\rangle, \dots$ les états propres de l'ion localisé et par $|k\rangle, |l\rangle, \dots$ ceux des électrons de conduction. Les fonctions d'ondes $|\alpha\rangle$ du système en l'absence d'échange sont alors données par des produits $|\alpha\rangle = |a\rangle |k\rangle$. Avec l'hypothèse que la matrice densité se met sous la forme d'un produit $\rho_{\alpha\alpha'} = \rho_{aa'} \rho_{kk'}$, la valeur moyenne de la composante r du spin $\vec{S}$ s'écrit

$$\overline{\langle S^r \rangle} = \sum_{aa'} \rho_{aa'} \langle a' | S^r | a \rangle \quad (60)$$

Il s'agit de calculer l'évolution de $\overline{\langle S^r \rangle}$ selon l'équation de Redfield (58b)

$$\frac{d\overline{\langle S^r \rangle}}{dt} = \sum_{\substack{aa' \\ bb'}} \left(\sum_{lmm'} R_{aa'bb'} \rho_{mm'} \right) \rho_{bb'} \langle a' | S^r | a \rangle \quad (61)$$

Les densités spectrales $J_{aa'bb'}(\omega)$ se calculent selon (54)

$$\begin{aligned} J_{aba'b'}(\omega) &= \left(\frac{\mathcal{J}}{N}\right)^2 \sum_{\substack{lmm' \\ \vec{k}\vec{k}'}} \rho_{mm'} \langle a, l | \vec{S} \cdot \vec{\sigma}(\vec{k}, 0) | b, m \rangle \langle b', m' | \vec{S} \cdot \vec{\sigma}(\vec{k}', \tau) | a', l \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \\ &= \left(\frac{\mathcal{J}}{N}\right)^2 \sum_q \langle a | S^q | b \rangle \langle b' | S^q | a' \rangle \sum_{\substack{m, m' \\ \vec{k}, \vec{k}'}} \rho_{mm'} \langle m' | \sigma^q(\vec{k}; 0) \sigma^q(\vec{k}, \tau) | m \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \end{aligned} \quad (62)$$

L'intégrale sur la fonction de corrélation de spin des électrons de conduction peut être reliée à la susceptibilité. De cette façon, la partie de la densité spectrale due à l'échange avec les électrons de conduction peut s'écrire

$$\begin{aligned}
 j(\omega) &= \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{\substack{m, m' \\ k, k'}} \rho_{mm'} \langle m' | \sigma^q(\vec{k}', 0) \sigma^q(\vec{k}, \tau) | m \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \\
 &= \hbar \pi \left[\frac{J}{2\hbar} \eta(E_F) \right]^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}
 \end{aligned} \tag{63}$$

Nous avons supposé que la densité spectrale est isotrope (indépendante de la composante q). Dans ce cas, l'équation de relaxation (61) se met sous la forme

$$\begin{aligned}
 \frac{d\langle S^r \rangle}{dt} &= \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{\substack{aa' \\ bb'}} S_{ab}^q S_{b'a'}^q \left[j(a-b) + j(a'-b') \right] \rho_{bb'} S_{a'a}^r \\
 &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{\substack{aa' \\ bb'}} \left[\delta_{a'b'} \sum_c S_{cb}^q S_{ac}^q j(c-b) + \delta_{ab} \sum_c S_{ca}^q S_{b'c}^q j(c-b') \right] \rho_{bb'} S_a^r
 \end{aligned} \tag{64}$$

La condition $a-a' = b-b'$ est sous-entendue et signifie que les écarts d'énergie entre les niveaux a et a' d'une part et b et b' d'autre part sont égaux. Les abréviations adoptées sont

$$S_{ab}^q = \langle a | S^q | b \rangle \quad \text{et} \quad j(a-b) = j(\omega_a - \omega_b) \tag{65}$$

Nous utiliserons la formule de relaxation (64) dans le calcul des largeurs de raie du PdEr (VI.A.3). Pour illustrer un tel calcul, l'application de l'équation (64) à un doublet est donnée en appendice.

Chapitre III

CHAMP CRISTALLIN

A. Rappel de quelques propriétés de l'ion libre

Le champ d'activité de l'ESR peut en principe s'étendre à tous les éléments de transition. Le magnétisme provient des électrons occupant les couches incomplètes 3d,...4f,... Une tâche importante consiste évidemment à calculer l'énergie de ces électrons magnétiques.

A cet effet, il est utile de rappeler quelques ordres de grandeurs. L'énergie la plus importante provient de l'interaction de Coulomb avec le noyau (de l'ordre de 10 eV). Les interactions magnétiques sont d'une toute autre échelle puisque, par exemple, l'interaction hyperfine sur les électrons est typiquement de 100 Oe ($\approx 10^{-6}$ eV). Entre ces deux extrêmes se situent les interactions intraélectroniques de charge et de spin ainsi que l'interaction spin-orbite. Pour l'ion libre, les trois potentiels les plus importants sont donc

$$\mathcal{H}_{\text{free}} = - \sum_i \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right)_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (66)$$

Coulomb él.-noyau ~10 eV	Coulomb él.-él. ~1 eV	spin-orbite ~ 0.1 eV
--------------------------------	-----------------------------	-------------------------

Le second terme représente l'interaction répulsive de Coulomb et se compose implicitement d'un terme de Hartree et d'un terme d'échange qui sont de l'ordre de 1 eV. L'interaction de Coulomb engendre les différents termes spectroscopiques caractérisés par les nombre quantiques L et S.

L'interaction spin-orbite (~ 0.01 à 0.1 eV) peut s'écrire $\zeta(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$ tant qu'elle reste faible par rapport à la séparation entre termes $|L, S\rangle$.

B. Champ cristallin dans les Terres Rares

Lorsqu'un ion magnétique se trouve dans un solide, à tous les potentiels intraatomiques s'ajoutent alors les interactions interatomiques. Le modèle de champ cristallin consiste à décrire les forces exercées sur l'ion magnétique par son environnement à l'aide d'une distribution de charges dont la symétrie répond à la symétrie locale du site considéré (modèle de charges ponctuelles; voir en particulier M.T.Hutchings (1964)).

Pour traiter le problème de l'électron "magnétique" (c'est-à-dire qui appartient à une couche incomplète), on ajoute à l'hamiltonien de l'ion libre (66) un potentiel électrique de champ cristallin (CEF) qui satisfait l'équation de Laplace (à condition que la distribution des charges voisines ne chevauche pas sur celle de l'électron "magnétique")

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_k \sum_{q=0}^k A_k^q r^k Y_k^q(\theta, \phi) \quad (67)$$

$Y_k^q(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques utilisées pour le développement du potentiel électrique par rapport au noyau de l'ion pris comme origine; r, θ, ϕ sont les coordonnées de l'électron "magnétique" et A_k^q les coefficients de champ cristallin à déterminer expérimentalement. Le coefficient significatif est

$$C_k^q = A_k^q \cdot \langle r^k \rangle \quad (68)$$

où $\langle \rangle$ indique une valeur moyenne. Comme C_k^q a la dimension d'une énergie potentielle électrique, on s'aperçoit que A_k^q doit avoir la forme e^2/R^{k+1} où l'ordre de grandeur de R est donné par la distance aux premiers voisins.

Pour les différentes séries de transition, l'importance relative du champ cristallin change. On distingue trois cas résumés dans le tableau I :

- 1) champ faible (4f)
- 2) champ intermédiaire (3d)
- 3) champ fort (4d, 5d)

1. Champ faible	2. Champ intermédiaire	3. Champ fort
CEF < spin-orbite 10 à 100 1000 cm^{-1} cm^{-1} Le champ cristallin est faible par rapport aux séparations des multiplets $L,S,J\rangle$ L,S et J sont de bons nombres quantiques Terres Rares	spin-orbite < CEF < Coulomb 100 1000 10 000 cm^{-1} cm^{-1} cm^{-1} Le champ cristallin est plus important que les séparations des multiplets d'origine spin-orbite Seuls L, S restent de bons nombres quantiques 3d	Coulomb < CEF 10 000 cm^{-1} Le champ cristallin est même plus grand que les séparations des termes L,S d'origine coulombienne. Même L n'est plus un bon nombre quantique. Liaison covalente

Tableau I. Importance du champ cristallin sur les différents ions de transitions.

L'effet du champ cristallin sur les Terres Rares est plus faible que pour les séries de transition d. Les Terres Rares (B.G.Wybourne (1965); Spedding et al. (1961); K.N.R.Taylor et al. (1972)) présentent l'avantage de conserver dans une large mesure leurs caractères d'ions libres que ce soit dans les composés ou dans les alliages. Cette stabilité provient des couches externes $5s^2$ et $5p^6$ qui constituent un écran (A.J.Freeman et al. (1962)) pour les électrons "magnétiques" 4f. Les forces internes dues au couplage spin-orbite restent donc plus importantes que les effets de champ cristallin de sorte que J,L et S maintiennent leur signification.

Les séparations successives produites par les différentes interactions de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \zeta \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i, k, q} A_k^q r_i^k Y_k^q(\theta_i, \phi_i) + g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (69)$$

Coulomb spin-orbite champ cristallin Zeeman

sont montrées schématiquement dans la Fig.3.

L'interaction intraélectronique de Coulomb produit les termes spectroscopiques L, S.

L'interaction spin-orbite scinde les termes en multiplets dont le fondamental $^{2S+1}L_J$ s'obtient par la règle de Hund :

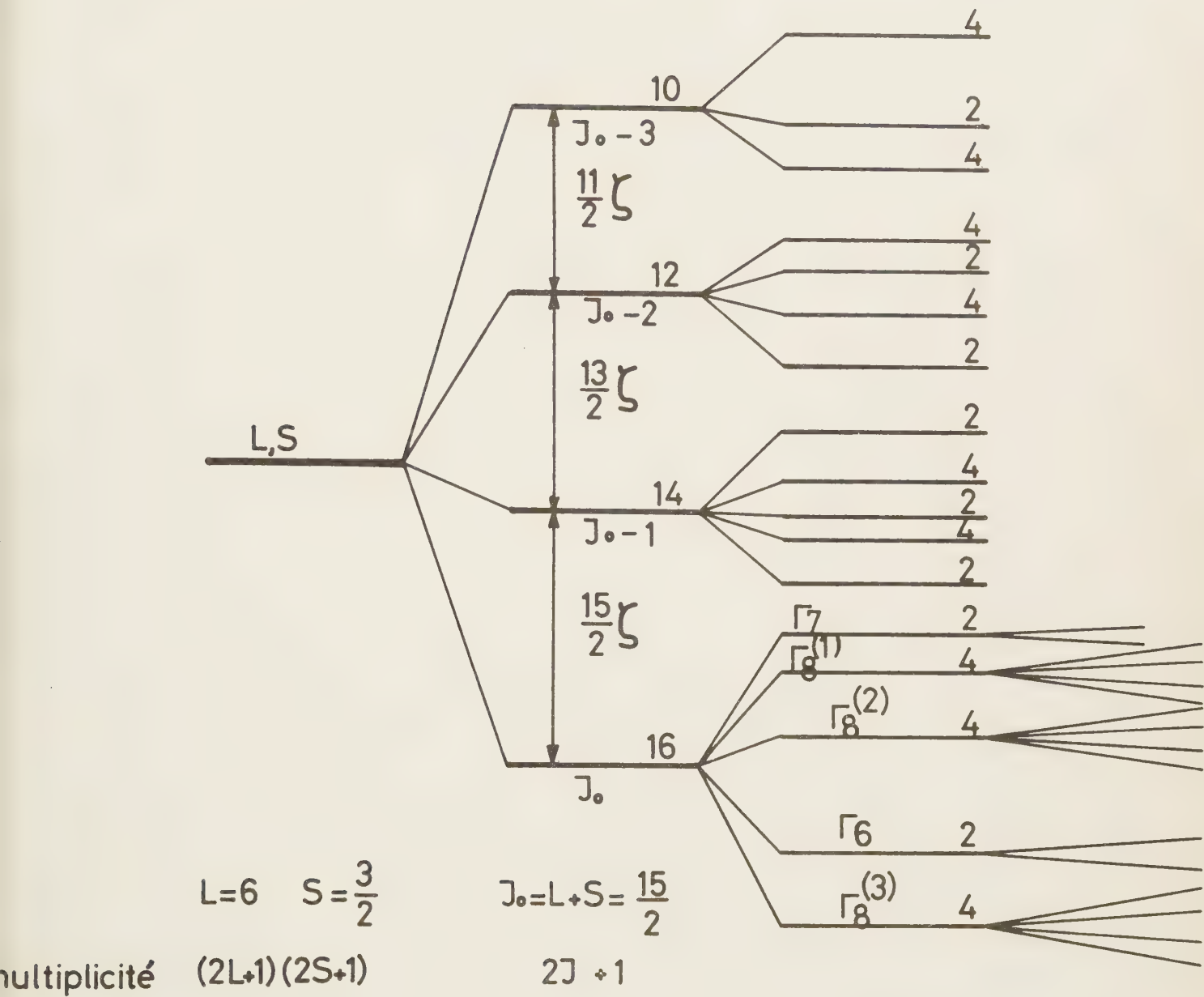
- 1) S maximum
- 2) L maximum, compatible avec 1)
- 3) $J = L - S$ si $n < 7$ ($= 2\ell + 1$)
 $J = L + S$ si $n \geq 7$

L'énergie spin-orbite (D.H.Martin, Magnetism in Solids (1967)) d'un multiplet L, S, J vaut $\frac{1}{2} \zeta [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ et le facteur g s'obtient par la formule de Landé (A.Abragam and B.Bleaney, EPR of Transition Ions, p.588 (1970))

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (70)$$

Quant aux séparations entre les différents multiplets spectroscopiques, elles satisfont la règle d'intervalles de Landé : la différence entre deux intervalles consécutifs est de ζ , paramètre calculé en particulier par B.R.Judd et al. (1961).

Niveaux Electroniques de $\text{Er}^{3+}, 4f^{11}$



Terme

Multiplets

Multiplets
Cristallins

Niveaux
Zeeman

$$\mathcal{H} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \zeta \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{i,k,q} A_k^q r_i^k Y_k^q(\vartheta_i, \varphi_i) + g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J}$$

Fig. 3 Schéma des niveaux de l'ion Er^{3+}

La décomposition produite par le champ cristallin s'effectue selon les lois de la théorie des groupes (H.Bethe (1929); M.Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics (1964)). Cette théorie permet de trouver les différentes représentations irréductibles selon lesquelles se décompose l'espace invariant par rotation des $2J + 1$ fonctions propres d'un multiplet L, S, J sous l'action d'un champ cristallin de symétrie spécifiée.

Le tableau II donne ces décompositions dans le cas d'une symétrie cubique

J	J pair	J	J impair
0	Γ_1	1/2	Γ_6
1	Γ_4	3/2	Γ_8
2	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	5/2	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	9/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$	11/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	13/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$
7	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$	15/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$
8	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$		
9	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + 3\Gamma_4 + 2\Gamma_5$		
10	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$		

Tableau II. Représentations irréductibles du groupe cubique.

Un champ cristallin détruit la symétrie de rotation de l'ion libre. La projection $M (= J_z)$ n'est plus un bon nombre quantique. L'effet de champ cubique sur tous les multiplets avec $2 \leq J \leq 8$ a été présenté

sous forme de diagrammes très utiles par K.R.Lea et al (1962). Ces diagrammes (Voir Fig.4 pour $J = 15/2$) s'obtiennent par diagonalisation de l'hamiltonien de champ cristallin cubique (axe de quantification $[001]$ et fonctions d'ondes de l'ion libre $|J, M\rangle$)

$$\mathcal{H}_c = B_4 O_4 + B_6 O_6 = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right] \quad (71)$$

où W n'est qu'un paramètre d'échelle; x mesure les contributions relatives d'ordres 4 et 6 dans le développement en harmoniques sphériques du potentiel électrique produit par les voisins. O_4 et O_6 sont des combinaisons linéaires d'opérateurs équivalents de Stevens O_k^q variables pour le cas cubique

$$O_4 = O_4^0 + 5 O_4^4 \quad (72a)$$

$$O_6 = O_6^0 + 21 O_6^4 \quad (72b)$$

Les opérateurs équivalents (K.W.H.Stevens (1952); D.Smith et al. (1966) R.J.Birgeneau (1967); O.Danielson et al. (1972)) de Stevens O_k^q découlent naturellement des harmoniques sphériques correspondantes et sont reproduites avec les coefficients associés F_k dans la table A en appendice. B_4 et B_6 sont les coefficients de champ cristallin reliés à x par

$$\frac{B_4 F_4}{B_6 F_6} = \frac{x}{1 - |x|} \quad (73)$$

En lieu et place de B_k , on rencontre souvent les coefficients A_k et C_k définis par

$$B_4 = \beta C_4 = \beta A_4 \langle r^4 \rangle \quad (74a)$$

$$B_6 = \gamma C_6 = \gamma A_6 \langle r^6 \rangle \quad (74b)$$

β et γ sont les éléments de matrice réduits spécifiques à l'ion considéré et donnés par R.J.Elliott et al. (1953). Les coefficients A_4 et A_6 dépendent exclusivement de la répartition des charges et ont été

calculés pour trois types de coordination cubique (H.T.Hutchings (1964)).

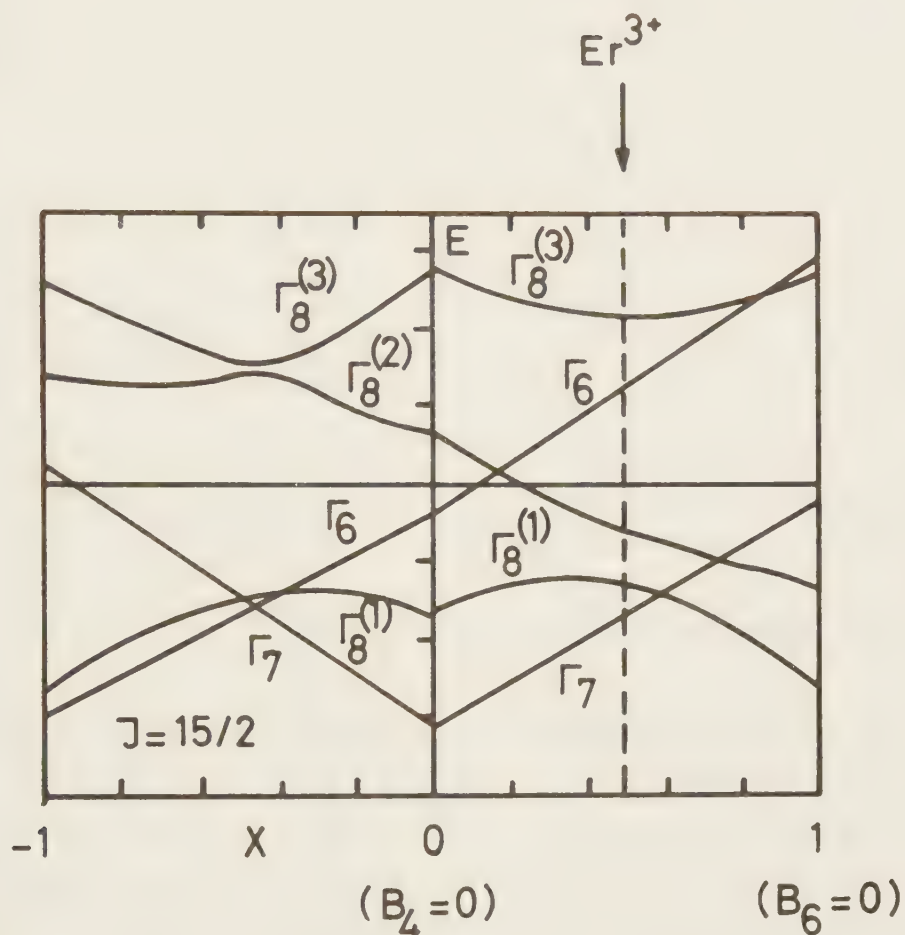


Fig. 4 Diagramme de niveaux d'ions magnétiques ($J = 15/2$) en champ cristallin cubique selon Lea et al. (1962)

Les diagrammes de Lea, Leask et Wolf (Fig.4) représentent en fonction de x les énergies relatives des multiplets cristallins dans une symétrie cubique. Ils permettent de trouver les états fondamentaux possibles pour un ion magnétique caractérisé par le nombre quantique J . Il faut remarquer toutefois que le niveau cristallin fondamental qui correspond toujours à l'énergie minimum sera situé en haut dans ces diagrammes si W est négatif (W est un paramètre d'échelle pour l'énergie de champ cristallin).

Les ions possédant un nombre impair d'électrons dans la couche incomplète (4f) jouissent d'une faveur particulière pour l'ESR : dans ce cas J est demi-entier ($2J + 1 = \text{pair}$) et en vertu du théorème de Kramers, un champ électrique (cristallin) ne décomposera le multiplet fondamental qu'en niveaux cristallins de dégénérescence paire. Ainsi l'état cristallin fondamental d'un ion de Kramers est toujours magnétique. Cette propriété découle de la symétrie d'un champ électrique par rapport à l'inversion du temps. Les niveaux cristallins d'un ion de Kramers sont des états propres conjugués. Le champ magnétique, lui, brise cette symétrie.

Si J est demi-entier (ion de Kramers, nombre d'électrons impair), les seules représentations irréductibles possibles conformes au groupe cubique double (M.Tinkham, p.76 (1964)) sont :

Γ_6 (doublet), Γ_7 (doublet) et Γ_8 (quadruplet).

Dans le cas d'un cristal cubique (Pd, cfc), la situation la plus complexe et la plus intéressante s'obtient avec $J = 15/2$ (Dy^{3+} et Er^{3+}) et un des trois quadruplets $\Gamma_8^{(1)}$ comme multiplet cristallin fondamental. L'intérêt particulier que suscite le quadruplet $\Gamma_8^{(1)}$ provient de son comportement anisotrope illustré dans la figure 5 par les différents facteurs g d'une transition particulière selon trois orientations du champ magnétique.

C. Quadruplet Γ_8

Il est utile de connaître quelques aspects caractéristiques du quadruplet Γ_8 qui permettent de comprendre en première approximation le comportement des ions Er^{3+} et Dy^{3+} dans Pd. La théorie du quadruplet isolé, le seul niveau cristallin anisotrope dans un champ cubique, devra néanmoins faire place à un hamiltonien plus complet comme nous le verrons dans le chapitre VI (A.2). Nous n'entrerons donc pas dans les détails du formalisme de spin effectif développé par

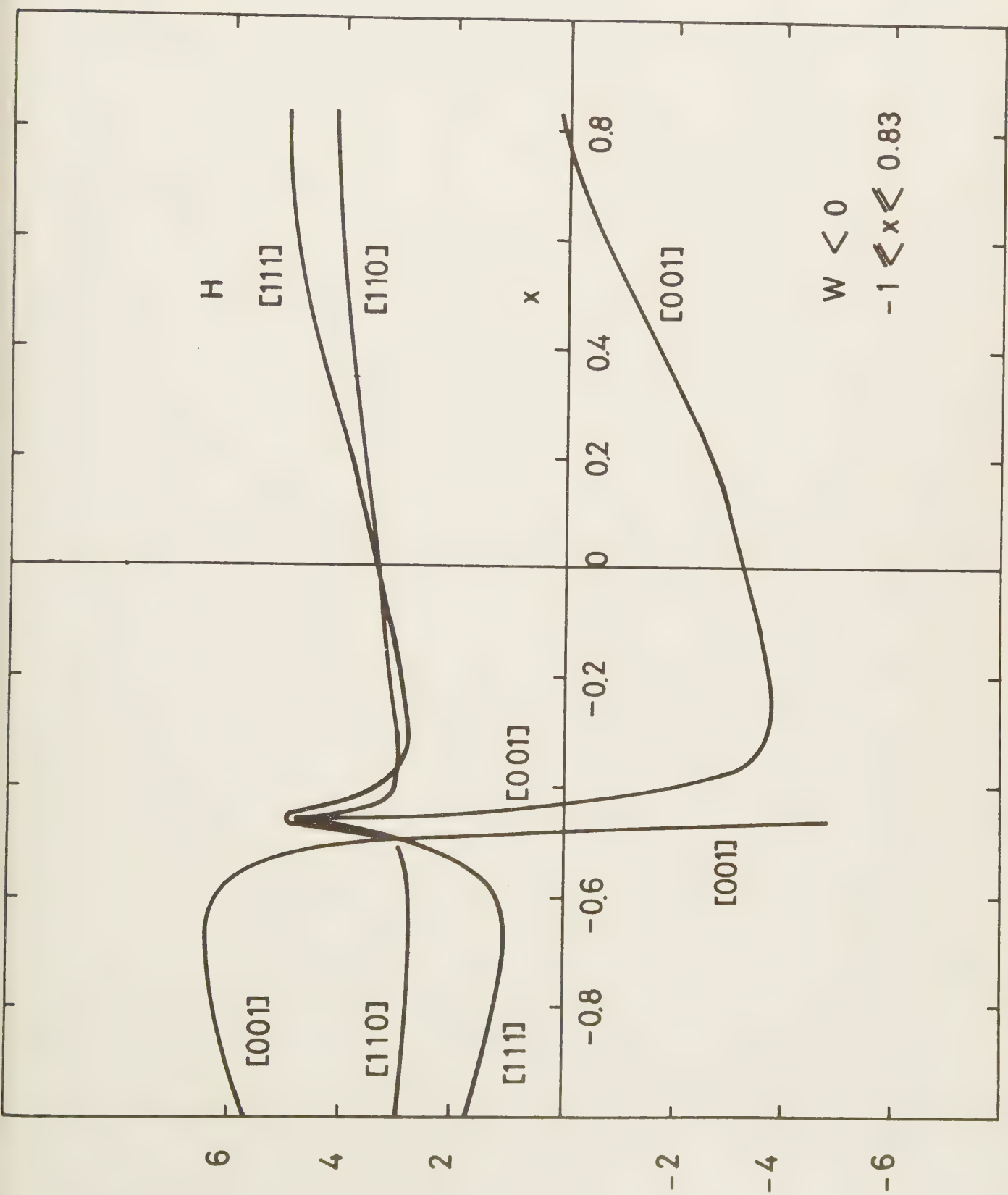


Fig. 5 Facteurs g réduits ($g_J = 1$) de la transition $2 \rightarrow 3$ de $\Gamma_8^{(3)}$ en fonction de x .

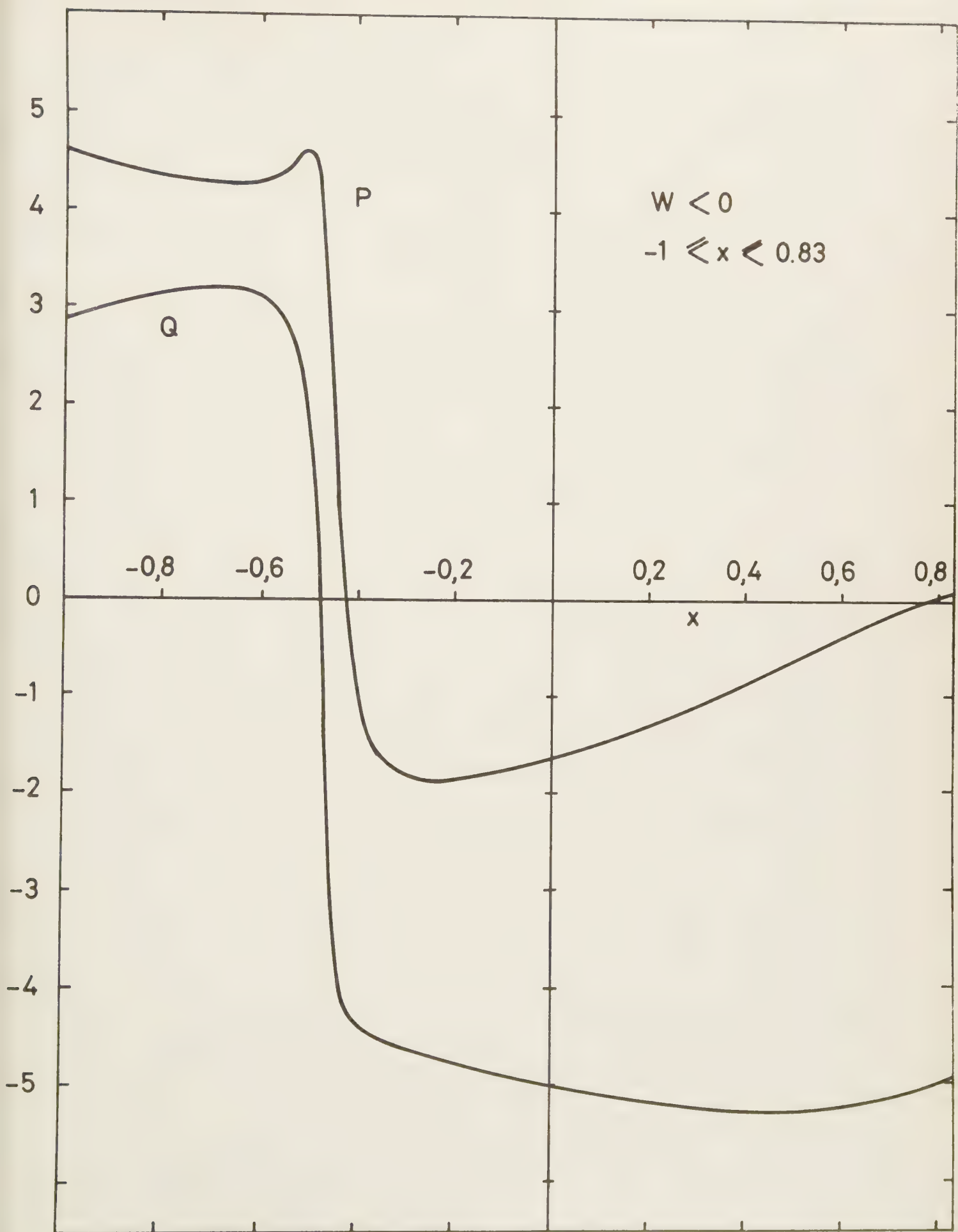


Fig. 6 Coefficients P et Q du quadruplet $\Gamma_8^{(3)}$ isolé en fonction de x.

B.Bleaney (1959) et Y.Ayant et al. (1962). La notion importante dans ce modèle est celle de spin effectif $\tilde{S}$ dont la valeur est telle que $2\tilde{S} + 1$ corresponde aux quatre niveaux du quadruplet. L'hamiltonien d'un spin effectif $\tilde{S} = 3/2$ s'écrit

$$\mathcal{H}_{\Gamma_8} = g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{\tilde{S}} + f \mu_B (H_x S_x^3 + H_y S_y^3 + H_z S_z^3) \quad (75)$$

g et f sont des coefficients à déterminer expérimentalement et ne doivent pas être confondus avec les facteurs g . Pour éviter cette confusion, nous introduirons la notation d'Abragam (A.Abragam and B.Bleaney, p.722 (1970))

$$P = \langle + \frac{3}{2} | S_z | + \frac{3}{2} \rangle = \frac{3}{2} g + \frac{27}{8} f \quad (76a)$$

$$Q = \langle + \frac{1}{2} | S_z | + \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} g + \frac{1}{8} f \quad (76b)$$

et n'utiliserons plus que P et Q . Ces deux paramètres dépendent de x (Fig.6) par l'intermédiaire des coefficients des fonctions d'ondes du quadruplet obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien (71). La signification de P et Q apparaît spontanément lorsque le champ magnétique appliqué H coïncide avec la direction z (axe cristallin $[001]$) adoptée comme axe de quantification du spin effectif. L'hamiltonien (75) se réduit alors aux quatre éléments diagonaux $\pm P, \pm Q$ qui représentent les énergies des niveaux du quadruplet en unités $\mu_B H$ (Fig.7).

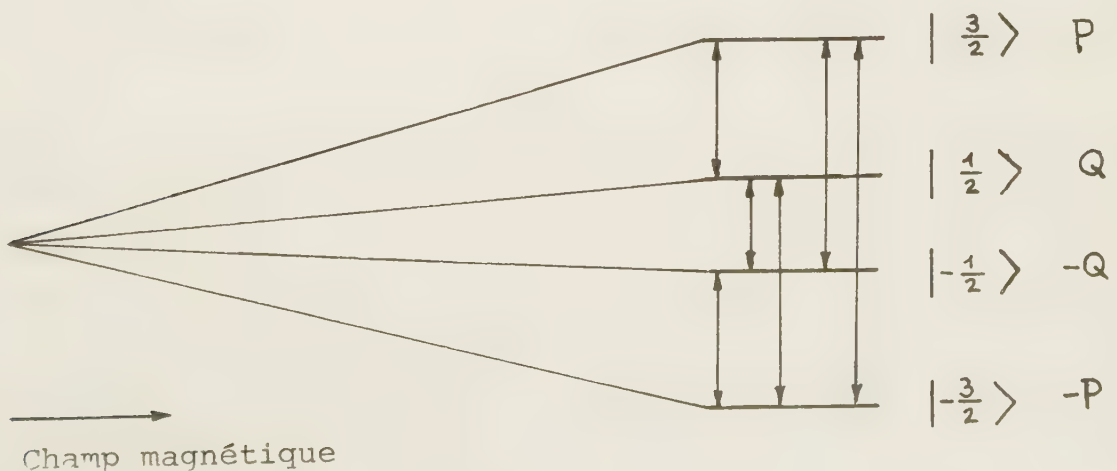


Fig. 7 Niveaux d'un quadruplet ($H//[001]$)

Energies

Il faut noter que l'ordre des niveaux peut être différent selon les valeurs de P et Q. Il est bien évident que le calcul des facteurs g et le calcul des énergies est un seul et même problème. Par exemple

$$g (|\widetilde{-3/2}\rangle \rightarrow |\widetilde{-1/2}\rangle) = P - Q \quad \text{pour } \vec{H} // [001] \quad (77)$$

Lorsque le champ magnétique a une orientation quelconque spécifiée par ses cosinus directeurs l, m et n par rapport à l'axe z de quantification du spin, les éléments de matrice de l'hamiltonien (75) se calculent aisément et donnent

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 & + \widetilde{3/2} & + \widetilde{1/2} & - \widetilde{1/2} & - \widetilde{3/2} \\
 + \widetilde{3/2} & \begin{pmatrix} nP & \frac{\sqrt{3}}{4}(1+im)(P+Q) & 0 & \frac{1}{4}(1-im)(P-3Q) \\
 + \widetilde{1/2} & \frac{\sqrt{3}}{4}(1-im)(P+Q) & nQ & \frac{1}{4}(1+im)(3P-Q) & 0 \\
 - \widetilde{1/2} & 0 & \frac{1}{4}(1-im)(3P-Q) & -nQ & \frac{\sqrt{3}}{4}(1+im)(P+Q) \\
 - \widetilde{3/2} & \frac{1}{4}(1+im)(P-3Q) & 0 & \frac{\sqrt{3}}{4}(1-im)(P+Q) & -nP
 \end{pmatrix}
 \end{array}
 \end{array} \quad (78)$$

Cette matrice est évidemment hermitienne. Les racines de son équation caractéristique (séculaire)

$$\lambda^4 - (P^2 + Q^2) \lambda^2 + P^2 Q^2 + (P-3Q)(3P-Q)(P+Q)^2 (l^2 m^2 + m^2 m^2 + n^2 l^2) = 0 \quad (79)$$

sont les énergies des niveaux du quadruplet en unités $\mu_B H$. Après avoir résolu cette équation en fonction de l'orientation du champ magnétique, il est facile de trouver à partir des énergies des niveaux la dépendance angulaire du champ de résonance pour les différentes transitions.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV PREPARATION D'ECHANTILLONS ET MESURES

1. Métallurgie

Les alliages Pd + Terres Rares que nous avons examinés par ESR se présentent tous sous la forme d'une plaquette monocristalline d'environ 0.2 mm d'épaisseur (0.4 mm au maximum pour les échantillons préparés par zonage ou tirage) et 0.5 cm² de surface.

Il faut noter que la plupart des éléments 4f (et c'est le cas pour Gd, Dy et Er) sont solubles (O.Loebich, (1971)) jusqu'à plusieurs % dans le Pd. D'une façon générale, la préparation de l'alliage dilué a eu lieu en deux étapes (concentration intermédiaire d'un alliage-maitre de 1%) dans un four à arc avec nacelle en cuivre refroidie et sous atmosphère d'argon. Quelques précautions telles la préfusion du Pd (de pureté initiale 5N = 99,999 %), une disposition judicieuse de l'élément Terre Rare (pureté 3N) sous les lingots de Pd et un régime approprié de l'arc permettent d'éviter dans une large mesure des pertes incontrôlables. Par simple pesée avant et après la première fusion, ainsi que par le contrôle visuel, on peut s'assurer que l'impureté se trouve bien dans le lingot (masse de quelques grammes). Une homogénéité suffisante est atteinte après quelques fusions.

Recristallisation. Pour les alliages dilués à base Pd, une technique très simple (J.J.Gilman, The Art and Science of Growing Crystals, chap.22, J.Wiley (1963)) permet d'obtenir des monocristaux d'une forme très adéquate pour l'ESR : c'est la méthode de recristallisation qui nous a été suggérée par Ortelli et Walker. Le lingot est d'abord laminé jusqu'à une épaisseur de 0.2 mm. Les contaminations du laminage sont éliminées par attaque à l'eau régale. Une telle plaquette est placée dans un four à résistance à l'intérieur d'un creuset en alumine. La phase de recristallisation elle-même est précédée d'un dégazage

à température et pression telles que les Terres Rares en solution ne risquent pas de s'évaporer (environ 800°C et 2.10^{-5} mmHg pour Dy et Er dont les tensions de vapeur à cette température s'élèvent à quelque 5.10^{-6} mmHg). Le processus de recristallisation consiste en une croissance préférentielle de certains grains privilégiés grâce aux tensions introduites par le laminage. Il s'amorce à une température très proche du point de fusion (recristallisation secondaire). Une pression d'argon d'environ 1 atm. restreint suffisamment l'évaporation. D'excellents résultats ont été obtenus avec des durées de recristallisation de l'ordre de 20 heures à une température d'environ 1520°C (point de fusion 1550°C). A la fin de cette phase, la température est abaissée progressivement. La plaquette se présente alors comme une mosaïque de monocristaux (Fig.8a). Les limites de grains sont facilement révélées par attaque à l'eau régale. De tels essais aboutissent fréquemment à quelques monocristaux d'au moins 0.5 cm^2 de surface.

Nous avons préparé de nombreux monocristaux à l'aide de cette technique. Il a presque toujours été possible de trouver un axe $[1\bar{1}0]$ (il y en a trois lorsque le plan de l'échantillon coïncide avec un plan (111)) dans le plan du cristal. Cette situation est favorable, car si un axe $[1\bar{1}0]$ de l'échantillon est placé verticalement dans la cavité (Fig.8b et c), on peut orienter (par rotation dans le plan horizontal) le champ magnétique statique lors d'une même mesure selon les directions intéressantes $[001]$, $[111]$ et $[110]$.

Comme une certaine distorsion pourrait subsister à cause du laminage, nous avons préparé plusieurs échantillons par tirage (méthode de Czochralski) ainsi que par fusion de zone dans un four à induction (E.Walker, thèse (1970)).

Orientation Pour effectuer l'orientation d'un monocristal, nous avons procédé par réflexion de rayons X (méthode de Laue) avec l'échantillon placé sur un goniomètre. La construction de la projection stéréographique (Ch.Barrett and T.B.Massalski, Structure of Metals, 3^d Ed., Mc Graw Hill (1966)) à partir des taches de Laue permet de



Fig.8 a) Plaquette laminée après recristallisation (agrandie 4 x).

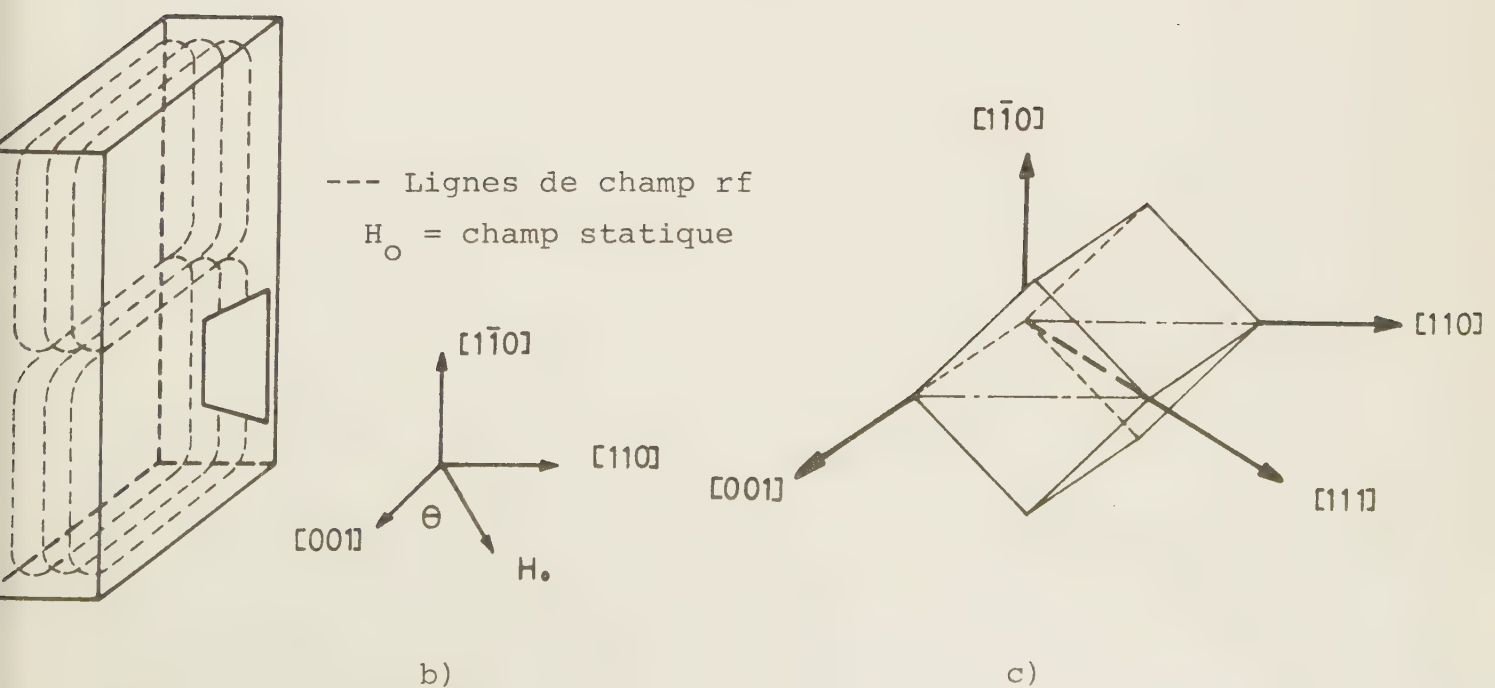


Fig. 8 b) Cavité (mode TE_{102}) et échantillon

c) Orientation du cristal

trouver graphiquement les rotations à effectuer sur le goniomètre pour obtenir l'orientation voulue.

Electroérosion Les monocristaux ont été découpés par électroérosion. Cette technique introduit inévitablement des dislocations sur la profondeur de l'arc électrique. A cet égard, les monocristaux obtenus par laminage et recristallisation présentent un sérieux avantage : seules les arêtes sont en effet endommagées par électroérosion alors que la surface vitale pour l'ESR n'est pas atteinte. En revanche, lors de l'électroérosion d'un monocristal massif obtenu par tirage ou fusion de zone, l'arc électrique parcourt entièrement la surface qui est auscultée par ESR.

Analyses Des analyses de concentrations ont été effectuées par fluorescence (Analix S.A., Genève) ainsi que par microsonde (Département de Minéralogie). Par l'utilisation d'échantillons-étalons (de 1% ou 2% de concentration), on obtient des indications relatives sur les teneurs en Terres Rares et il est possible de détecter des traces d'impuretés de l'ordre de 100 ppm. L'analyse par fluorescence donne une indication moyenne alors que la prospection par microsonde permet de se faire une idée de variations locales. Malgré les avantages significatifs des analyses par microsonde (analyse locale et non destructive sur une profondeur comparable à celle sondée par ESR), des erreurs de 20 à 50% par rapport aux concentrations nominales sont usuelles. Nous avons par conséquent renoncé à évaluer quantitativement les effets de concentrations sur la résonance et ceci à plus forte raison que le domaine investigué se limite en gros à des valeurs entre 200 ppm et 2000 ppm.

2. Mesures ESR et sensibilité

Les mesures ESR ont été réalisées sur un spectromètre superhétérodyne VARIAN à bande X (9.5 GHz). La fréquence du klystron signal est asservie à celle de la cavité dont le facteur de qualité sans charge et à température ambiante vaut environ 2000. Le guide d'ondes et la cavité

("canne" de mesure) sont placés dans un cryostat métallique et constituent un bras d'un pont hyperfréquence (puissance incidente environ 100 μ W). Un balayage linéaire du champ magnétique statique H_0 auquel se superpose une modulation $H_{\text{mod}}(t)$ à basse fréquence résultent en un signal ESR qui correspond à la dérivée de la puissance absorbée. La cavité se trouve dans une enceinte centrale remplie d'hélium gaz afin d'assurer le contact thermique avec l'enceinte adjacente qui contient la réserve d'hélium liquide. La température minimale atteinte par pompage sur la réserve d'hélium liquide et sur l'enceinte centrale (pour condenser un peu d'hélium) est de 1.3 $^{\circ}\text{K}$ sur la cavité. Les températures supérieures à 4.2 $^{\circ}\text{K}$ sont contrôlées par chauffage résistif.

Température Nous avons utilisé un germistor étalonné pour mesurer les températures inférieures à 20 $^{\circ}\text{K}$ (précision 0.05 à 0.2 $^{\circ}\text{K}$) et (rarement) un thermocouple Au-Fe pour les températures supérieures.

Cavité La cavité rectangulaire (métallique argentée ou en "Hysol" dorée) opère dans le mode TE_{102} . Le monocristal est collé avec une graisse "vierge" sur une face verticale étroite dans la position de champ magnétique hyperfréquence maximum (1/4 de la hauteur, Fig.8b). Comme nous l'avons mentionné, une géométrie favorable consiste à orienter un axe cristallin $[1\bar{1}0]$ verticalement (parallèle au champ hyperfréquence $\vec{H}_1(t)$) de sorte que le plan de rotation du champ statique $\vec{H}_0$ coïncide avec le plan cristallin (110) comme il apparaît dans la figure 8.

Fréquence La fréquence microonde $f_0 = \omega_0/2\pi$ s'obtient par la mesure des fréquences d'harmoniques consécutives f_n, f_{n+1} d'un oscillateur de transfert. La relation $f_0 = nf_n = (n+1)f_{n+1}$, d'où l'on tire

$$n = \frac{f_{n+1}}{f_n - f_{n+1}} \quad (80)$$

donne alors la fréquence microonde.

Champ magnétique Le champ magnétique statique (aimant VARIAN 9", entrefer 2 3/4" et champ maximum ≈ 7000 Oe) est calculé à partir de la fréquence de résonance du proton f_p mesurée à l'aide d'une sonde NMR et du facteur gyromagnétique $\gamma_n = (2\pi)4.2576.10^{-3}$ (MHz/Oe)

$$H \text{ (Oe)} = \frac{2\pi}{\gamma_n} f_p = 234.874 f_p \text{ (MHz)} \quad (81)$$

Un moyen simple pour connaître le champ magnétique à l'intérieur de la cavité consiste à y placer un marqueur (Si dopé de phosphore, semiconducteur) de facteur g et largeur connus ($g = 1.9987$; $\Delta H_{ptp} = 1$ Oe).

Sensibilité A résonance, la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique $\chi''(\omega) \approx \chi_O(\omega_O/\Delta\omega)$ contribue à l'absorption de puissance microonde par l'échantillon. χ_O est la susceptibilité statique

$$\chi_O = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \quad (82)$$

Si Q est le facteur de qualité avec échantillon mais hors-résonance (~ 1000) et η le facteur de remplissage, on peut écrire pour la puissance absorbée (M.Peter, Cours de chapitres choisis (1973))

$$P = \frac{1}{4} P_i (\eta Q \chi'')^2 \quad (83)$$

P_i représente la puissance incidente ($\sim 100 \mu W$ sur un spectromètre superhétérodyne). La sensibilité théorique s'exprime par le nombre minimum N_{min} de spins détectable pour une largeur de raie ΔH unité et une largeur de bande de détection $\Delta f = 1$ Hz (Ch.P.Poole, Jr., Electron Spin Resonance, p.544 (1967)). Elle se calcule avec l'égalité entre signal P et bruit $kT_B \Delta f$

$$N_{min} = \frac{3kT}{g^2 \mu_B^2 S(S+1)} \left(\frac{\Delta H}{H_O}\right) \left(\frac{2}{\eta Q}\right) \sqrt{kT_B \Delta f / P_i} \quad (84)$$

Le facteur de remplissage pour un métal s'exprime par $\eta = A\delta/V_O$. A désigne la surface de l'échantillon, V_O le volume de cavité ($\sim 8 \text{ cm}^3$)

et δ la profondeur de pénétration (~ 1.7 micron à $\omega_0 = 2\pi \cdot 9,5$ GHz
et $\rho = 1/\sigma = 10 \mu\Omega\text{cm}$)

$$\delta = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu_0}} & (\text{MKSA}) \\ \sqrt{\frac{c^2}{2\pi\omega\sigma}} & (\text{esu}) \end{cases} \quad \begin{matrix} (85a) \\ (85b) \end{matrix}$$

Si on exige un rapport signal sur bruit de $S/B (>1)$ et que la modulation ne comporte qu'une fraction $H_{\text{mod}}/\Delta H (<1)$ de la largeur de raie, la sensibilité est diminuée, donc N_{min} augmenté à N'_{min}

$$N'_{\text{min}} = N_{\text{min}} \left(\frac{S}{B}\right) \left(\frac{\Delta H}{H_{\text{mod}}}\right) \quad (86)$$

N_{min} est déterminé pratiquement avec un échantillon standard dont on connaît le nombre de spins par unité de masse. Sur le spectromètre utilisé une telle mesure (marqueur de Si dopé de P) a donné $N_{\text{min}}/(\Delta H \sqrt{\Delta f}) \approx 4 \cdot 10^{10}$ spins/(Oe.Hz $^{\frac{1}{2}}$) à $T = 4.2$ °K. Avec la relation $N'_{\text{min}} = c_{\text{min}} N_0 A \delta$ où N_0 est la densité d'atomes dans un métal ($\sim 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), on détermine la concentration minimum c_{min} détectable pratiquement ($(S/B) = 5$, $H_{\text{mod}} = 10$ Oe, $\Delta H = 100$ Oe, $A = 1 \text{ cm}^2$, $\delta = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ à $T = 4.2$ °K)

$$c_{\text{min}} = \frac{N_{\text{min}} (S/B) (H/H_{\text{mod}})}{N_0 A \delta} \approx 20 \text{ ppm} \quad (87)$$

Une telle formule permettrait d'évaluer le comportement de c_{min} avec la fréquence ω . Nous renoncerons à cette "spéculation" vu les hypothèses qu'il faut faire sur la largeur de raie $\Delta H(\omega)$ et les performances instrumentales incluses dans la température de bruit $T_B(\omega)$.

Chapitre V

ETAT S : STRUCTURE FINE DU Gd DANS PdGd

1. Introduction

Les alliages magnétiques dilués à base de Pd ont depuis longtemps soulevé un intérêt particulier. A cause de sa densité d'états élevée, le Pd possède une forte susceptibilité, renforcée d'ailleurs par l'interaction électron-électron. De nombreux travaux (M.Peter et al. b) (1962); D.Shaltiel et al. a) (1964); B.Giovannini et al. (1964)) ont trait à la portée de la polarisation produite par une impureté magnétique ainsi qu'à ses oscillations (M.A.Ruderman et al. (1954); T.Kasuya (1956); K.Yosida (1957); J.Friedel (1958); E.Daniel et al. (1964)).

Le système PdGd à l'état de poudre métallique a fait l'objet de nombreuses mesures (H.Cottet et al. (1970); H.C.Praddaude et al. (1971)) d'ESR. Cottet (Thèse, (1971)) a montré que le g-shift dépend de la concentration.

La valeur g diminue (c.à.d. le g-shift augmente puisque $g < 2$) lorsque la concentration diminue mais ne varie plus guère au-dessous de 2 %/100. Pour des concentrations de l'ordre de 1000 ppm, valeurs typiques de nos mesures, le g-shift s'élève à $\Delta g \approx -0.2$ ($g=1.79$). Cette variation du facteur g est attribuée à la susceptibilité de la matrice. Les largeurs de raies diminuent également lorsque les alliages sont plus dilués et leur comportement dans les monocristaux correspond qualitativement à celui observé dans les poudres.

2. Résultats expérimentaux sur monocristaux de PdGd

En contraste avec la résonance du Gd dans les poudres de PdGd, le spectre obtenu dans des monocristaux (R.A.Devine et al. a) (1972))

présente un intérêt insoupçonné. Dans les poudres, le signal de Gd^{3+} se compose d'une seule raie. En revanche, dans des monocristaux de concentrations inférieures à 2000 ppm, plusieurs composantes apparaissent dès que la température est abaissée au-dessous de celle de l'hélium liquide. La figure 9 illustre de façon éloquente cette évolution (PdGd 1000 ppm, $\text{H} // [001]$).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des monocristaux de concentration 300, 500, 650, 1000 et 1300 ppm de Gd. Au-dessus de 5 °K, nous n'avons observé qu'une raie plus ou moins large selon l'orientation du champ magnétique $\vec{H}$. Au fur et à mesure que la température est abaissée, la structure fine (interaction des électrons localisés avec le champ électrique produit par le voisinage) apparaît avec un contraste plus prononcé. A 1.3 °K, les différentes raies peuvent être identifiées. La résolution est maximale pour $\vec{H}$ dans la direction $[001]$ où l'on distingue 4 raies de résonance (Fig.10) dues au Gd. Dans la direction $[111]$, l'allure est différente (plus resserrée) mais le spectre se compose néanmoins des quatre mêmes raies. Selon $[110]$, la résolution est insuffisante pour pouvoir reconnaître les différentes transitions. En dernier ressort, une condition particulièrement intéressante résulte lorsque le champ magnétique forme un angle $\theta = 29,6^\circ$ (angle de croisement) avec l'axe $[001]$ en direction de $[111]$: le spectre se réduit alors à une seule raie de résonance intense et à peine plus large que les composantes individuelles selon $[001]$. La Fig.11 montre les spectres du PdGd 300 ppm à $T = 1.47^\circ$ selon ces quatre orientations. Un signal parasite intrinsèque à la cavité entrave sérieusement l'observation de la raie située entre 3000 et 3400 Oe. Sa forme apparaît nettement lorsque $\theta = 29,6^\circ$ où cette résonance parasite est pratiquement isolée à bas champ ce qui permet d'en estimer qualitativement la conséquence sur les autres spectres. Les champs de résonance des différentes raies de structure fine sont reportés en fonction de l'orientation pour l'échantillon PdGd 500 ppm à $T = 1.3^\circ$ K dans la Fig.12.

Pd Gd 1000ppm
 $f_0 = 9533 \text{ MHz}$
 $H // [001]$

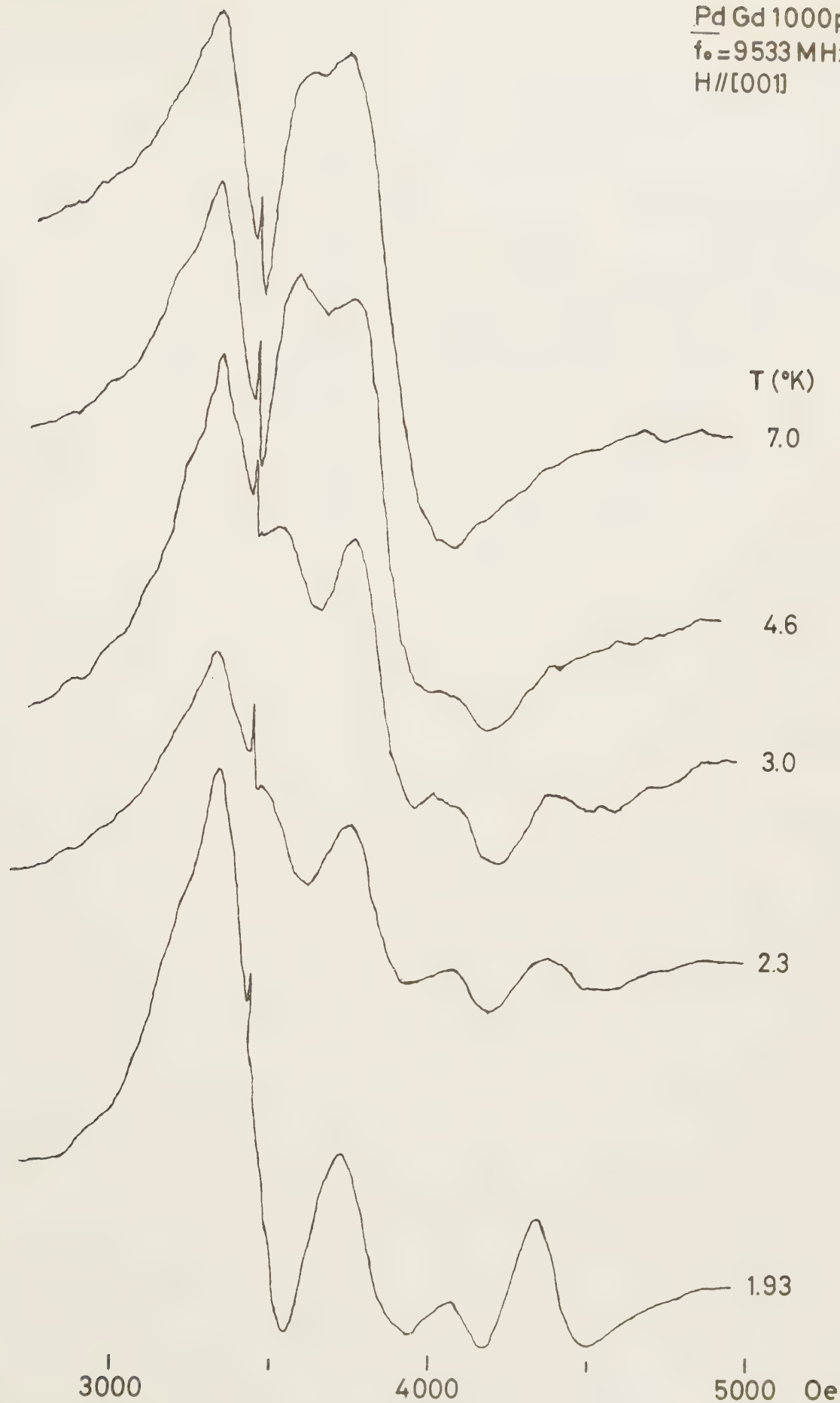


Fig. 9 Evolution du spectre de structure fine avec la température (une partie du signal à champ faible provient d'une résonance parasite de la cavité)

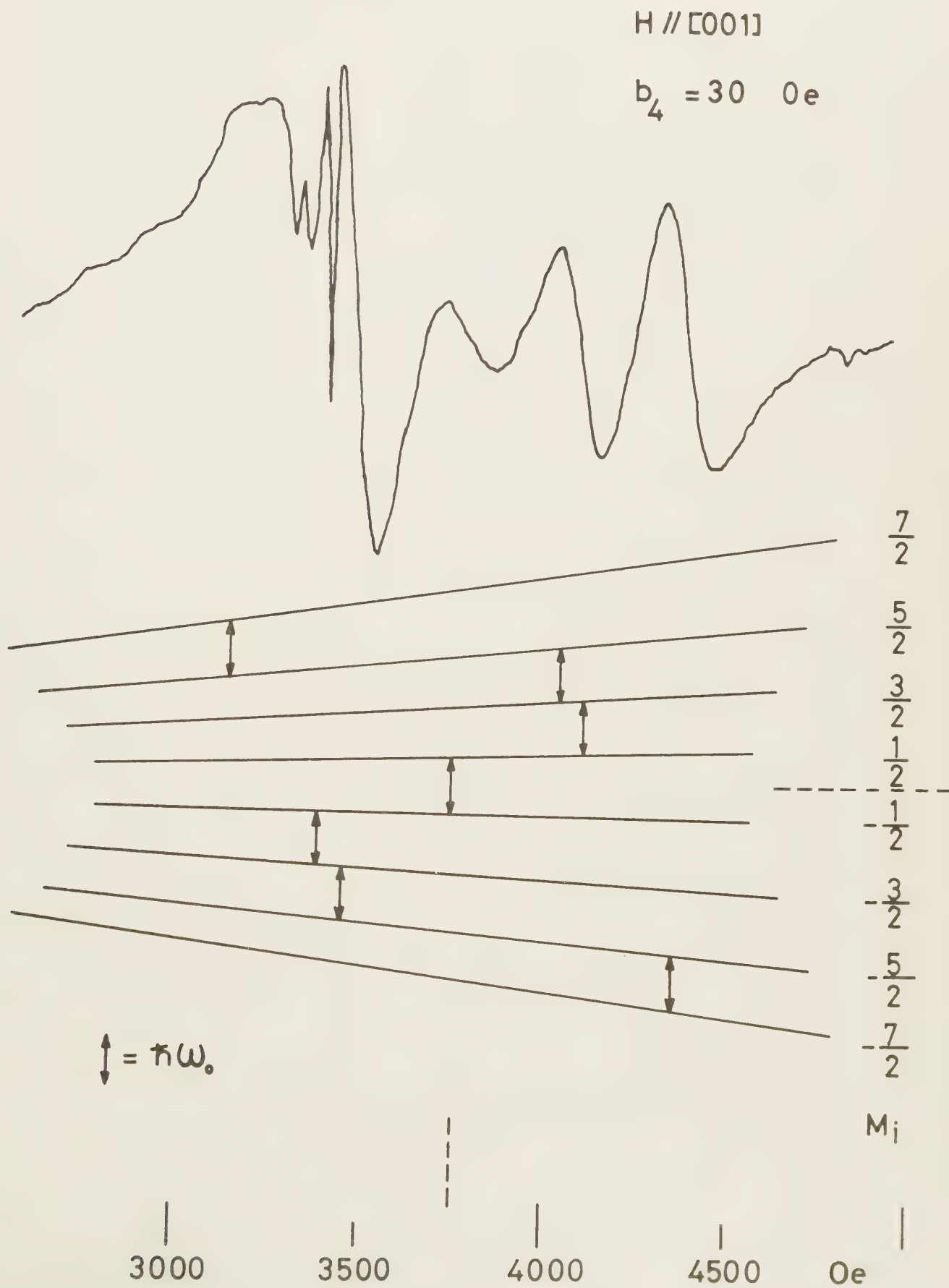


Fig. 10 Structure fine de Gd^{3+} dans Pd

PdGd 300 ppm

$f_0 = 9458$ MHz

$T = 1.47^\circ\text{K}$

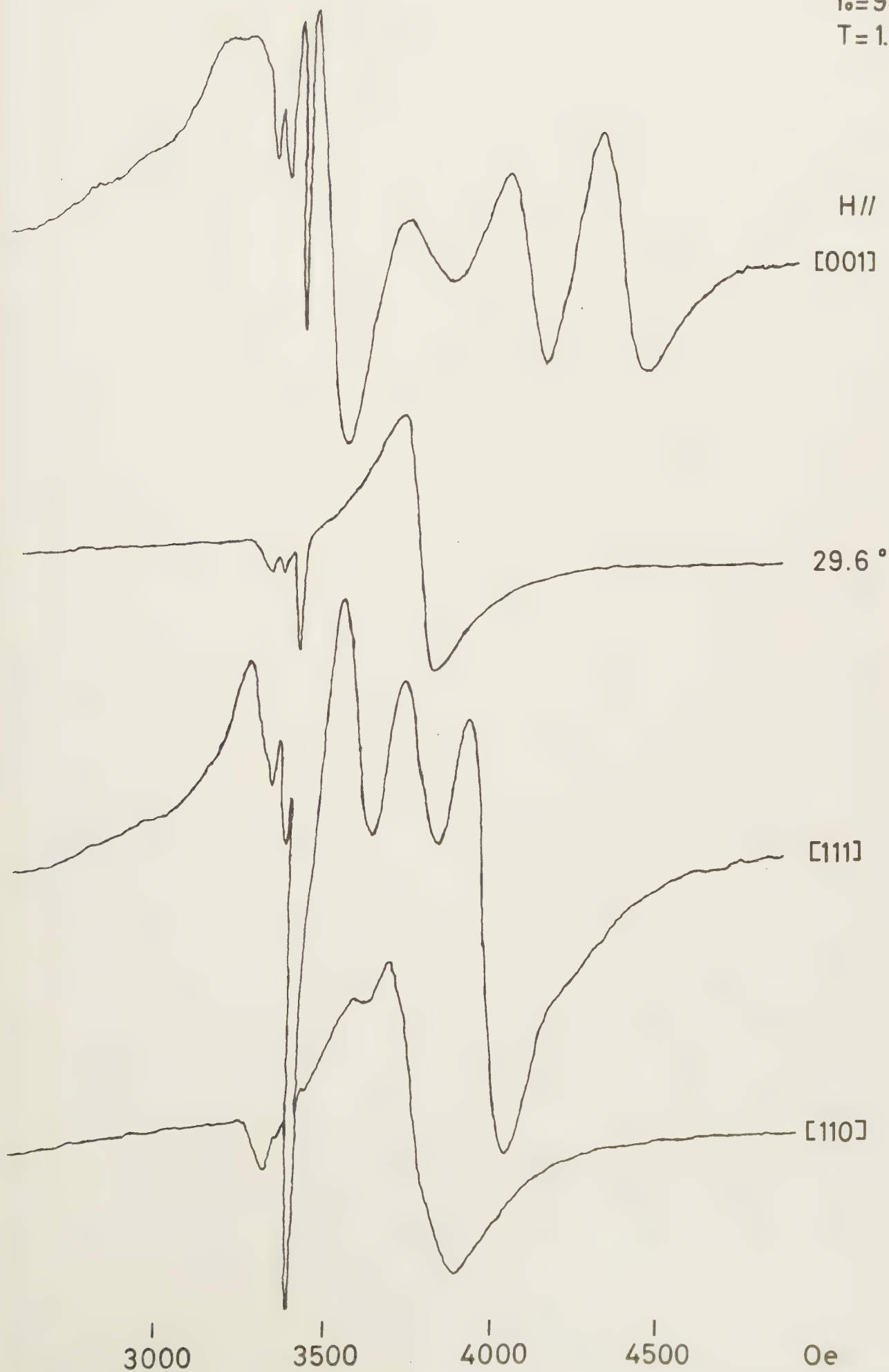


Fig. 11 Spectres selon différentes orientations.

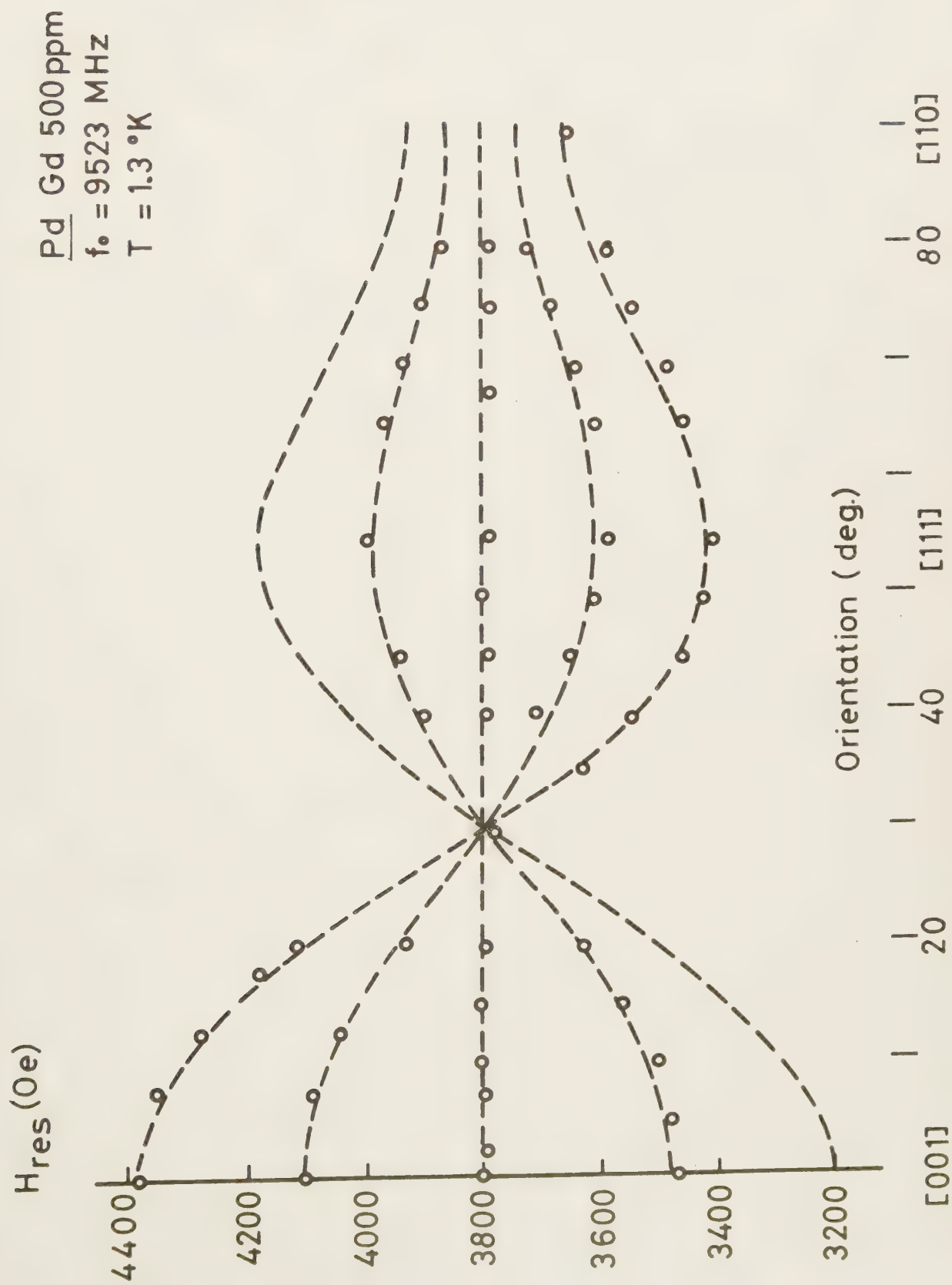


Fig. 12 Dépendance angulaire du champ de résonance

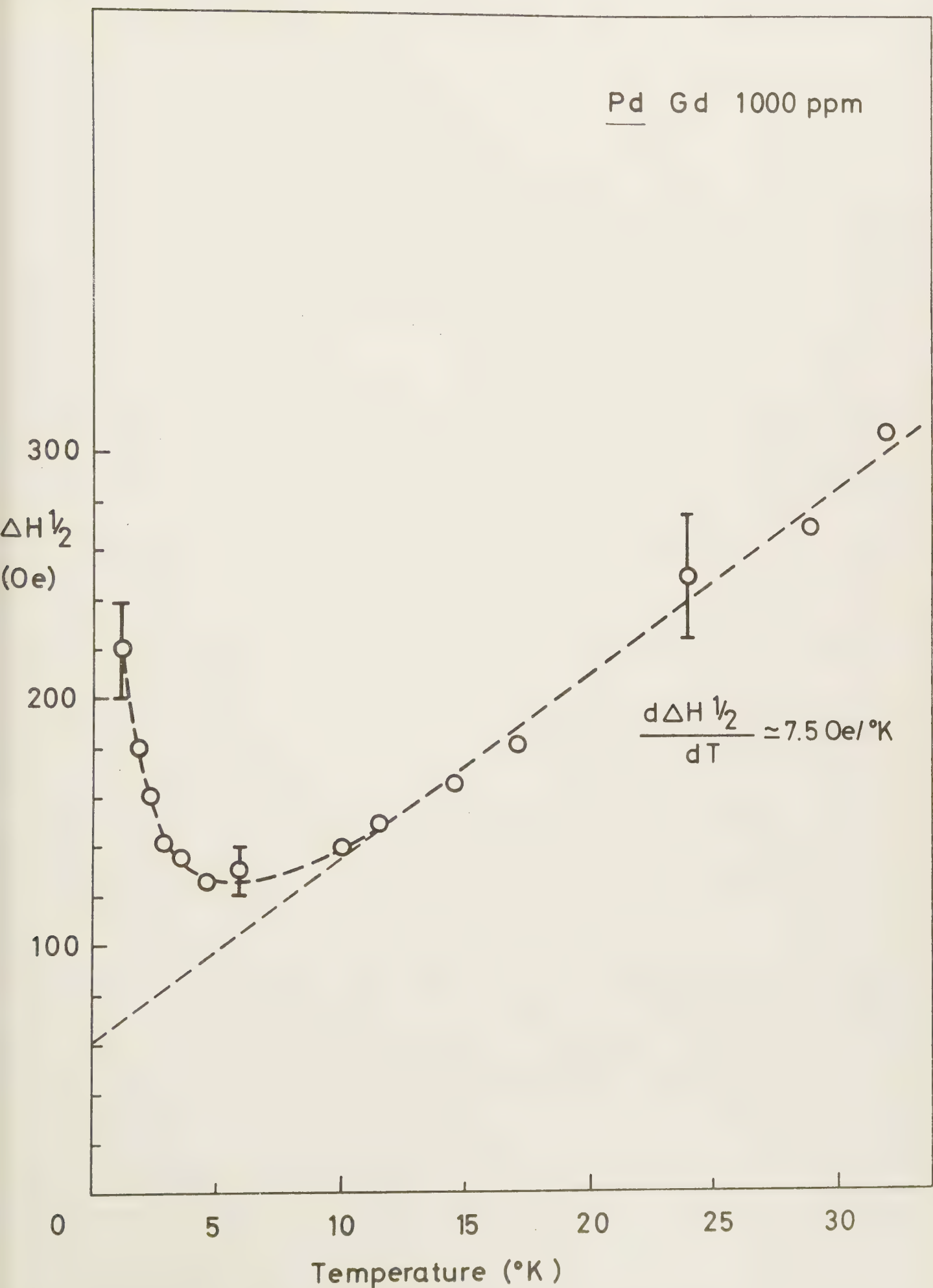


Fig. 13 Largeur de raie selon l'angle de croisement ($\theta = 29.6^{\circ}$)

Des valeurs précises du champ de résonance et de la largeur de raie s'obtiennent pour l'orientation qui correspond à l'angle de croisement ($\theta = 29.6^\circ$). La dépendance en température de la largeur de raie dans cette direction est donnée dans la Fig.13 pour PdGd 1000 ppm. Pour les différentes concentrations mesurées, les raies présentent toutes un large minimum à une température qui augmente légèrement avec la concentration. Le tableau III résume les valeurs caractéristiques à cette température $T_{\min}$.

concentration (ppm)	fréquence (MHz)	$T_{\min}$ (°K)	g	$\Delta H_{1/2}$ (Oe)
1 300	9 504	5	1.80	120±10
1 000	9 533	5	1.797±0.007	130±10
650	9 452	4 ±1	1.795	95±10
300	9 458	3.5	1.795±0.005	90±5

Tableau III. Valeurs caractéristiques de la raie de résonance dans la direction de croisement ($\theta = 29,6^\circ$) et à la température où la largeur est minimale ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$ représente la mi-largeur à mi-hauteur de l'absorption).

3. Interprétation

1) Paramètre de structure fine b_4

L'analogie de la dépendance angulaire (Fig.12) du spectre du gadolinium dans le palladium avec des mesures de résonance de Gd^{3+} dans les isolants (W.Low et al. (1958); M.M.Abraham et al. (1967); S.A.Marshall et al. (1968)) est frappante. La variation angulaire observée dans le métal est identique à celle de la structure fine bien connue du Gd^{3+} dans les isolants. Les résultats de calculs exhaustifs du Gd^{3+} ($4f^7, {}^8S_{7/2}$) soumis à un champ cristallin cubique ont été publiés par R.Lacroix (1957). En présence d'un tel champ, l'hamiltonien Zeeman d'un état S s'écrit de façon empirique (mise à part la symétrie)

$$\mathcal{H} = g \mu_B \vec{H} \vec{S} + B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (88)$$

Zeeman champ cristallin cubique

La perturbation produite par le champ cristallin est généralement attribuée à une proportion même infime de fonction d'onde à caractère orbital dans l'état spectroscopique fondamental. Les électrons ne peuvent être couplés au champ cristallin que par leur moment orbital. Dans la limite de champ magnétique élevé ($g \mu_B H \gg b_4$ et b_6 , paramètres définis ci-dessous) qui s'applique dans notre cas ($H_{res} \approx 3800$ Oe, $b_4 \approx 30$ Oe), les champs de résonance des 7 transitions entre les huit niveaux $(2S + 1)$ identifiés par les projections M_i du spin $S = 7/2$ sont donnés explicitement par (E.P.Chock et al. (1971); A.Abragam and B.Bleaney, p.150 (1970))

$$H_{res} (\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2) = H_O \mp (20b_4p + 6b_6q)$$

$$H_{res} (\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2) = H_O \pm (10b_4p + 14b_6q)$$

$$H_{res} (\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2) = H_O \pm (12b_4p - 14b_6q)$$

$$H_{res} (-1/2 \leftrightarrow 1/2) = H_O$$

(89)

où

$$H_0 = \frac{\hbar \omega_0}{g \mu_B} \quad b_4 = \frac{60 B_4}{g \mu_B} \quad b_6 = \frac{1260 B_6}{g \mu_B}$$

ω_0 est la fréquence de résonance et b_4 et b_6 les paramètres de champ cristallin exprimés en Oe. L'orientation du champ magnétique dépend de

$$p = 1-5 (l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2) \quad (90a)$$

$$q = \frac{21}{2} \left\{ 11(l^2 m^2 n^2) - (l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2) + \frac{2}{21} \right\} \quad (90b)$$

où l, m, n sont les cosinus directeur de $\vec{H}$ par rapport aux axes cristallins.

Comme le paramètre p reflète bien le comportement angulaire expérimental des raies de structure fine, une analyse à l'aide du seul paramètre de champ cristallin d'ordre quatre est justifiée.

Les courbes tracées dans la figure 12 expriment les équations (89) avec $b_4 = 30$ Oe, $b_6 = 0$, $H_0 = 3770$ Oe et $g = 1.80$. D'autre part, une comparaison des spectres expérimentaux avec ceux tracés par ordinateur montre un bon accord (Fig.14) quant à l'allure générale. Pour les courbes théoriques, nous avons admis pour chacune des 7 transitions $M_i \leftrightarrow M_i + 1$ ($-7/2 \leq M_i < +7/2$) la même forme de raie et la même largeur à une température donnée que la raie expérimentale selon l'angle de croisement. Le spectre théorique $Y(H)$ s'obtient par addition des sept raies, chacune étant multipliée par sa probabilité de transition

$$W_i = S(S+1) - M_i(M_i+1) \quad (91)$$

et son facteur de Boltzmann

$$B_i = \frac{e^{-(E_i/kT)}}{\sum_j e^{-(E_j/kT)}} \quad (92)$$

D'où

$$Y(H) = \sum_{i=1}^7 W_i B_i \left[\frac{-2x_i + \alpha(1 - x_i^2)}{(1 + x_i^2)^2} \right] \quad (93)$$

Dans cette expression, le dernier facteur représente la forme de raie Lorentzienne (dérivée d'un mélange d'absorption avec une proportion α de dispersion) avec x comme paramètre de champ magnétique $x_i = (H - H_i) / \Delta H_{\frac{1}{2}}$. Le champ de résonance H_i de la transition $M_i \leftrightarrow M_i + 1$ se calcule selon les équations (89) alors que la mi-largeur à mi-hauteur $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ provient de l'expérience (angle de croisement) ainsi que le facteur g .

La figure 14 permet une comparaison entre un spectre mesuré et un spectre calculé à $T = 1.4^\circ \text{K}$ avec le champ magnétique selon $[001]$, $b_4 = 29 \text{ Oe}$, $g = 1.79$ et $\Delta H_{\frac{1}{2}} = 100 \text{ Oe}$. On remarque que les deux paires de transitions homologues $\{-5/2 \leftrightarrow -3/2, -3/2 \leftrightarrow -1/2 \text{ et } 1/2 \leftrightarrow 3/2, 3/2 \leftrightarrow 5/2\}$ se réduisent chacune à une seule raie. Quand à la transition $5/2 \leftrightarrow 7/2$, elle est pratiquement indécélable; à cause du facteur de Boltzmann elle est environ 10 fois inférieure à son homologue $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ à $T = 1.5^\circ \text{K}$. De ce fait, il ne reste que quatre résonances apparentes. Une analyse attentive montre que dans les échantillons très dilués la raie centrale mesurée a une intensité inférieure à celle calculée pour la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$. A concentration plus élevée ($c > 1000 \text{ ppm}$), la situation est différente. L'intensité de la raie centrale (située à environ 3750 Oe) est alors considérablement renforcée (Fig.15) par rapport aux raies de structure fine. Récemment, Orbach (J.-M. Moret et al. (1974)) a donné une interprétation pour cette raie "bâtarde".

2. "Hopping" et origine de la raie centrale

Il existe deux types de "hopping". L'un provient d'une interaction entre spins situés sur des sites différents ("hopping" non-local) et produit un rétrécissement ("narrowing") de la structure ou de la largeur de raie (P.W. Anderson (1954)). Le second ("hopping" local) met

Pd Gd 300ppm
 $f_0 = 9446 \text{ MHz}$
 $H // 001$
 $T = 1.4^\circ \text{K}$

signal parasite
 de la cavité

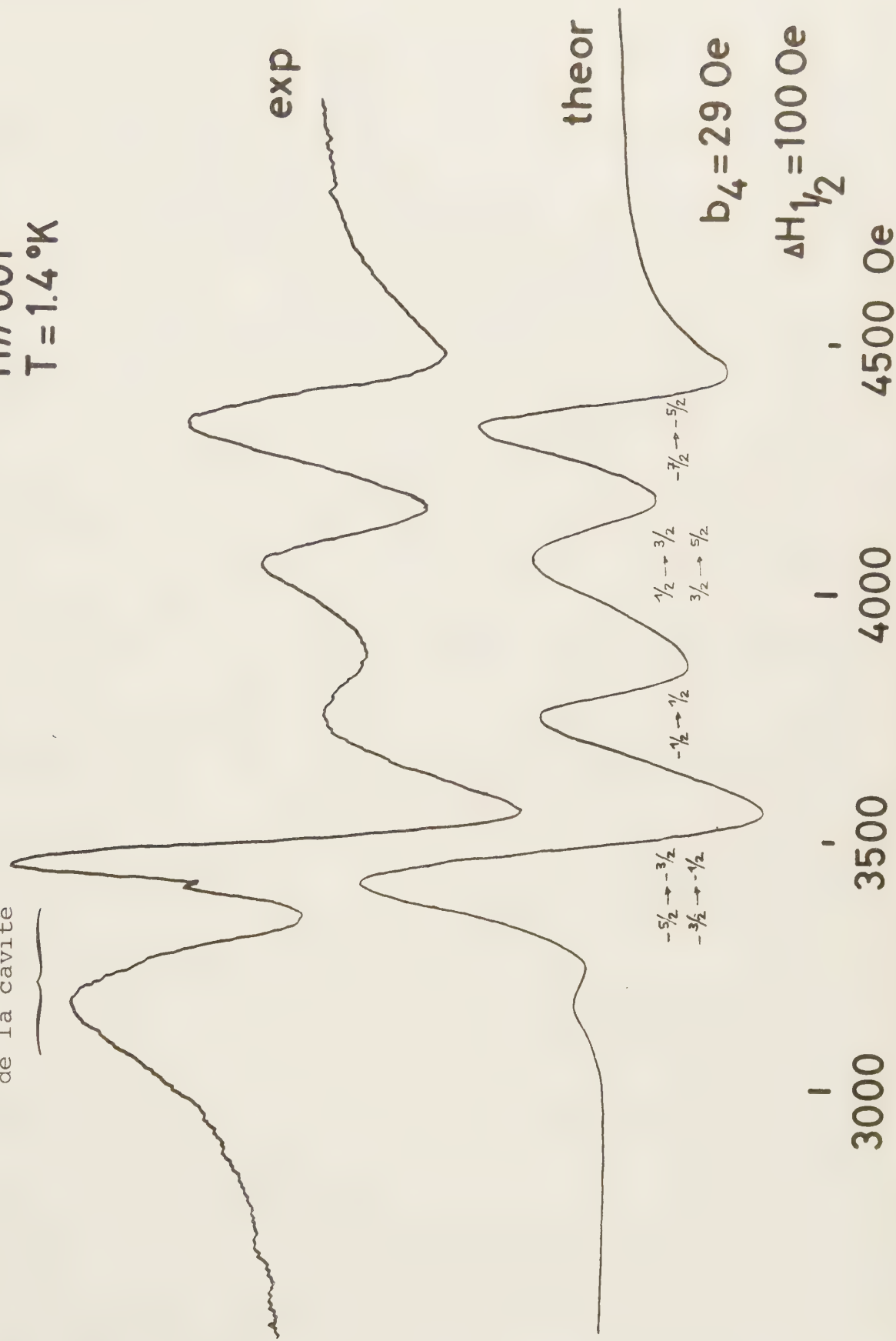


Fig. 14 Comparaison de spectre expérimental et théorique (sans "hopping").

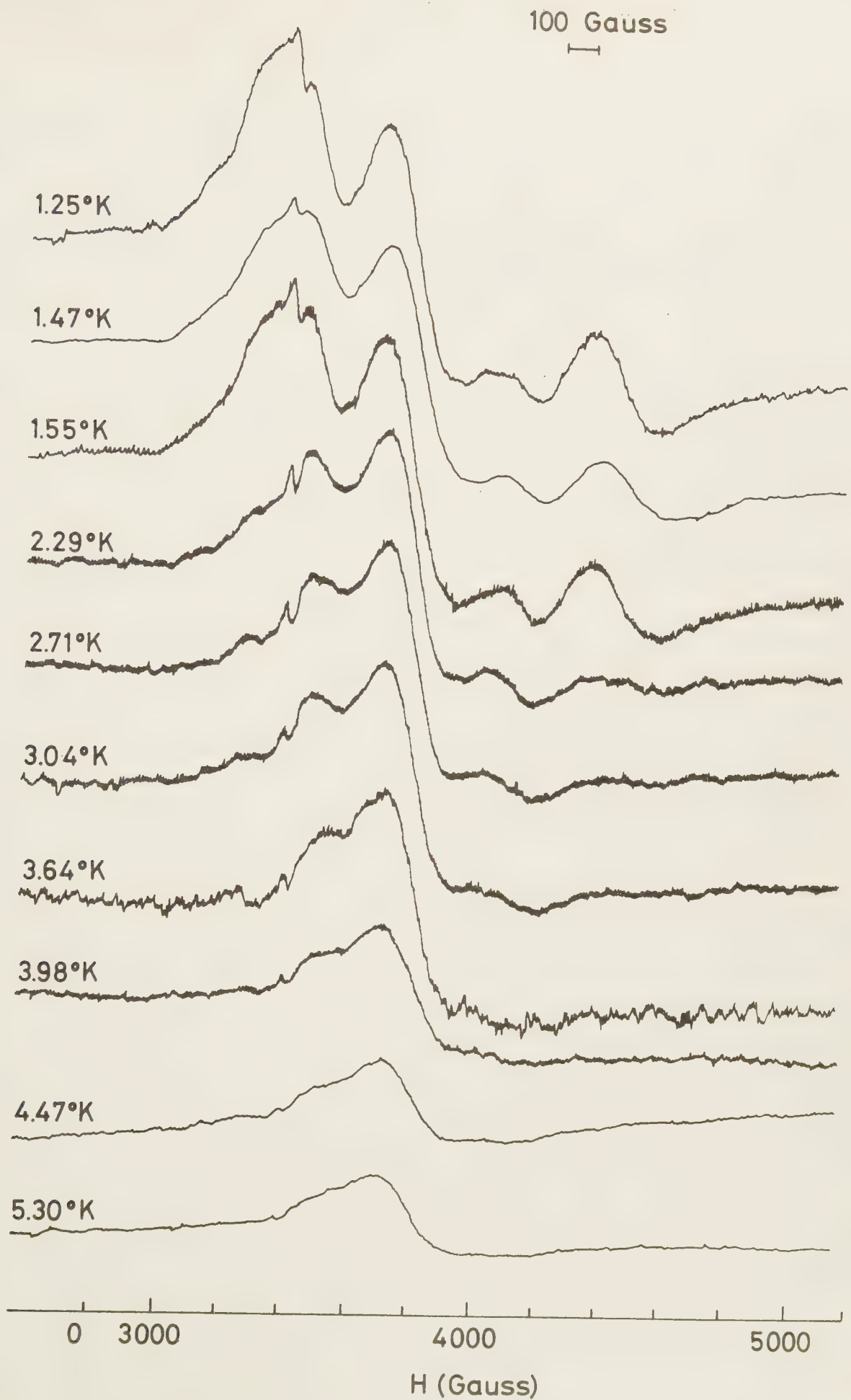


Fig. 15 Spectres de PdGd 1300 ppm en fonction de la température
(H// [001]).

en jeu les différentes transitions entre niveaux d'énergie d'un seul ion magnétique (P.H.Zimmermann et al. (1972); S.E.Barnes et al. (1973); S.E.Barnes, preprint; T.Plefka, (1973)). Ce second mécanisme est essentiel pour décrire les processus dynamiques de transfert d'aimantation par l'effet de l'interaction d'échange dans les métaux.

Le "hopping" local devient important pour un ion magnétique dont la dégénérescence des fréquences de résonance (transitions entre niveaux Zeeman $M_i \leftrightarrow M_i + 1$) en l'absence de perturbation est levée par la présence d'un faible champ cristallin. L'interaction d'échange entre impuretés et électrons de conduction peut alors relier la relaxation d'une transition $M_i \leftrightarrow M_i + 1$ à celle des deux transitions adjacentes (par leurs composantes de spin) $M_i + 1 \leftrightarrow M_i + 2$ et $M_i - 1 \leftrightarrow M_i$. Si le taux de relaxation par échange est petit par rapport aux séparations de champ cristallin, les raies individuelles sont élargies par "hopping". Lorsque les largeurs de raies sont supérieures aux séparations cristallines, les contributions de "scattering in" des transitions adjacentes ($M_i + 1 \leftrightarrow M_i + 2$; $M_i - 1 \leftrightarrow M_i$) ont tendance à compenser le "scattering out" de la transition considérée $M_i \leftrightarrow M_i + 1$. Il en résulte un rétrécissement du spectre.

Dans le PdGd dilué, à $T \approx 4^\circ\text{K}$, les largeurs de raies individuelles sont légèrement inférieures mais comparables aux séparations de structure fine. Par conséquent, il n'y a pas de doute que le "hopping" doit entrer en scène. Un calcul complet, tel qu'il a été effectué par Orbach (J.-M.Moret et al. (1974)), montre une répercussion indéniable sur le spectre de structure fine. L'effet du "hopping" est d'absorber la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ dans les transitions voisines en composantes de spin ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) et en fréquence ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). Ainsi, les spectres théoriques dans la direction $[001]$ obtenus par Orbach (Fig.16) ne comportent pratiquement plus que trois raies à basse température

- | | | | | |
|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----------------|
| 1) | $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ | et | $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ | (non résolues) |
| 2) | $1/2 \leftrightarrow 3/2$ | et | $3/2 \leftrightarrow 5/2$ | (" ") |
| 3) | $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ | | | |

La transition $5/2 \leftrightarrow 7/2$ est atténuée par le facteur de Boltzmann alors que $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ a disparu par "hopping".

Il importe dès lors de comprendre l'origine de la raie centrale observée sur tous les échantillons. Deux indications à ce sujet sont significatives : le facteur g de cette raie et son intensité par rapport aux transitions de structure fine dépendent de la concentration. Dans les échantillons relativement concentrés ($c > 100$ ppm), l'intensité est renforcée et le facteur g (≈ 1.813 pour 1300 ppm) plus élevé que la valeur moyenne du spectre de structure fine (≈ 1.790). Dans ce cas, la raie est attribuée à une distribution spatiale inhomogène des ions Gd et même, à la limite, à des "clusters". Le facteur g expérimental correspond à une concentration effective dans les zones denses de l'ordre de 10 000 ppm (H.Cottet (1970)). Dans les échantillons plus dilués ($c < 1000$ ppm), l'intensité de la raie centrale est moindre et sa position coïncide aux erreurs expérimentales près avec le centre du spectre de structure fine. Comme les facteurs g coïncident, la raie centrale ne peut plus être attribuée à des inhomogénéités spatiales. Néanmoins, la présence de cette raie rétrécie au centre du spectre de structure fine (dont le "hopping" local a supprimé la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) suggère que les ions Gd ne jouent pas tous le même rôle. Selon Orbach, cette superposition dans les alliages dilués ne s'explique que par une polarisation de spin autour du Gd de longue portée (B.Giovannini et al. (1964)) mais interrompue brusquement à une distance de l'ordre de dix constantes de réseau. Ainsi, les impuretés situées à l'extérieur de cette sphère d'influence ne contribuent qu'au spectre de structure fine avec "hopping" local (sans raie centrale) alors que celles situées à une distance inférieure à cette portée critique sont responsables de la raie centrale rétrécie par l'interaction spin-spin ("hopping" non-local). Ce modèle peut être mis à l'épreuve par une expérience simple : des impuretés non-magnétiques (p.ex. Lu) devraient diminuer la portée de la polarisation du Gd et par conséquent réduire l'intensité de la raie centrale

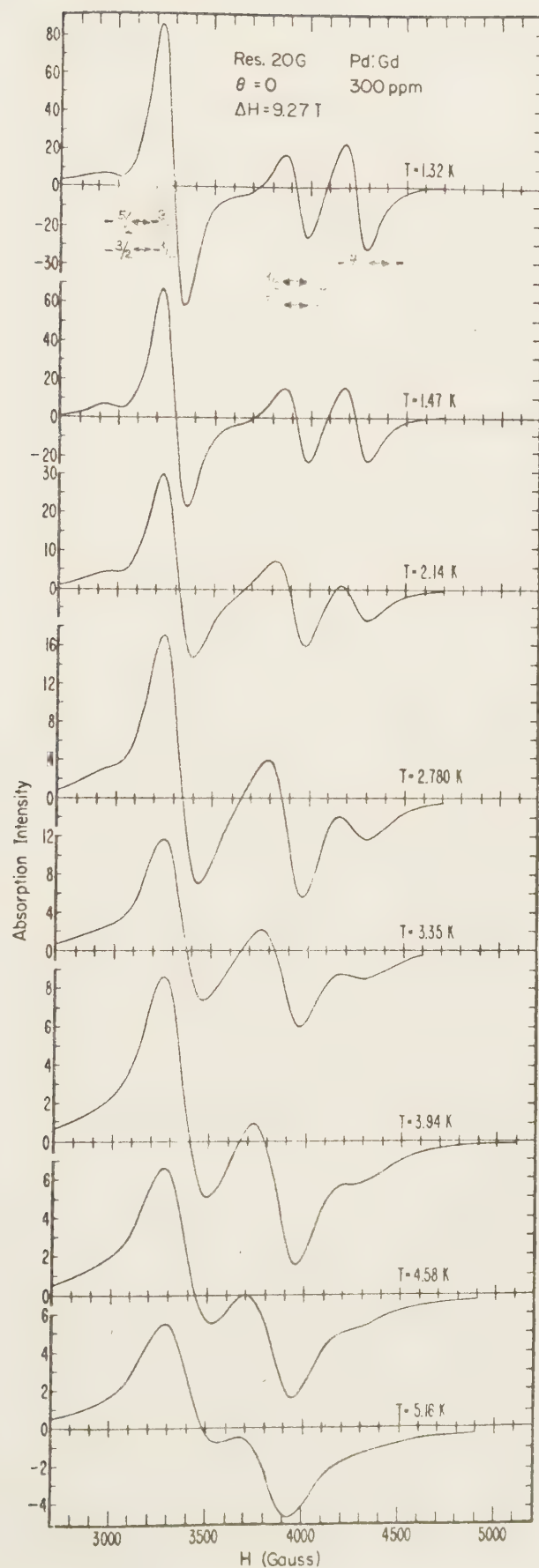


Fig. 16 Spectres théoriques avec "hopping" (absence de la transition $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) calculés par R. Orbach

3) Paramètre d'échange $\mathfrak{J}$

L'interaction d'échange se traduit sur deux grandeurs directement accessibles par l'expérience : déplacement et élargissement des raies de résonance. Une analyse de la forme de raie dans la direction de croisement ($\theta = 29,6^\circ$) permet de déduire avec précision ces valeurs représentatives.

Pour des concentrations de 100 à 1000 ppm, le g-shift à $T = 1.5^\circ\text{K}$ s'élève à $\Delta g = -0.20 \pm 0.005$. Le paramètre d'échange peut s'évaluer à l'aide de la formule

$$\Delta g = J \eta(E_F) \frac{1}{1-\alpha} \quad (94)$$

dans laquelle $(1-\alpha)^{-1}$ représente le facteur de renforcement de Stoner. Dans la limite diluée, R.Doclo et al. (1969) donnent pour le palladium $(1-\alpha)^{-1} \approx 7$ alors que la densité d'états par atome et par direction de spin $\eta(E_F) = 1.62(\text{eV} \cdot \text{spin})^{-1}$ se calcule à partir de la susceptibilité ($\chi_g = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$) mesurée par R.P.Guertin et al. (1971) selon

$$\chi_{\text{at}} = \frac{1}{2} g_e^2 \mu_B^2 \eta(E_F) \frac{1}{1-\alpha} \approx 2 \mu_B^2 \eta(E_F) \frac{1}{1-\alpha} \quad (95)$$

La formule (94) donne ainsi $\mathfrak{J} = -17.6 \pm 0.5 \text{ meV}$ (cette erreur ne tient pas compte de l'incertitude sur le facteur de Stoner.)

La valeur absolue de l'échange peut aussi être déterminée à partir de la pente de la largeur de raie en fonction de la température. Un comportement linéaire est observé au-dessus d'environ 5°K . L'expression de Korringa (40) pour la largeur de raie doit être modifiée pour tenir compte de l'interaction électron-électron (T.Moriya (1963); A.Narath et al. (1970))

$$\Delta H = \frac{\pi}{g \mu_B} \left[\mathfrak{J} \eta(E_F) \right]^2 \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} kT \quad (96)$$

Des expressions intégrales pour $K(\alpha)$ et des valeurs numériques sont données par A.Narath et al. (1968) et par R.W.Shaw et al. (1971). Avec $K(\alpha) = 0.17$ et la valeur expérimentale de $7.5 \text{ Oe}/^\circ\text{K}$ pour la pente de la largeur de raie, on trouve pour l'échange $|\mathcal{J}| = 5.6 \pm 0.8 \text{ meV}$ (sans erreur sur α et $K(\alpha)$).

Les valeurs obtenues diffèrent d'un facteur 3. Un tel désaccord n'est pas rare. Il est généralement imputé au fait que la composante uniforme $J(\vec{q}=0)$ induit le g-shift alors qu'une moyenne quadratique de l'échange sur la surface de Fermi pour $|\vec{q}| = 0$ à $2 k_F$ contribue à l'élargissement de Korringa. L'esquive à ce hiatus consiste à décomposer l'échange $\mathcal{J}$ en ses contributions orbitales

$$\mathcal{J}(q=0) = \sum_L (2L+1) \mathcal{J}^{(L)} \quad (\text{g-shift}) \quad (97a)$$

$$\langle \mathcal{J}^2(|\vec{q}|) \rangle = \sum_L (2L+1) \left[\mathcal{J}^{(L)} \right]^2 \quad (\text{largeur de raie}) \quad (97b)$$

où $\langle \rangle$ signifie une moyenne sur la surface de Fermi et $\vec{q}$ l'impulsion de diffusion d'un électron de conduction. On peut alors trouver des valeurs de $\mathcal{J}^{(L)}$ compatibles avec g-shift et largeur de raie. Des mesures indépendantes de ces grandeurs sont toutefois nécessaires pour leur accorder le crédit souhaité.

Chapitre VI

ETATS NON-S

A. Effets de champ cristallin dans PdEr

L'Erbium est un élément favorable du point de vue de l'ESR dans les alliages dilués. Dans la plupart des matrices, il présente une largeur de raie sensiblement inférieure à toutes celles observées généralement dans les métaux.

A.1. Résultats expérimentaux

De nombreuses mesures ont été réalisées sur des échantillons de concentrations comprises entre 400 ppm et 1500 ppm. Comme les raies s'élargissent rapidement lorsque la concentration augmente, le domaine d'investigation est relativement restreint. En outre, les concentrations effectives peuvent différer sensiblement des valeurs nominales. Les résultats de mesures de concentration par microsonde ou par fluorescence sont affectés d'importantes incertitudes qui rendent délicate une analyse quantitative des effets dus à la concentration.

Des mesures de résonance sur des monocristaux orientés différemment par rapport au plan de l'échantillon et préparés soit par recristallisation soit par fusion de zone ont été nécessaires pour vérifier l'équivalence sur un même échantillon des axes homologues $[111]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

Deux spectres d'un monocristal PdEr 800 ppm selon deux axes trigonaux sont comparés sur la figure 17. La dépendance angulaire des champs de résonance pour toutes les raies observées est reproduite

dans la figure 18. Un tel comportement provient d'un quadruplet Γ_8 comme état cristallin fondamental. L'identification des transitions s'obtient facilement par comparaison des figures 17 et 19. Cette dernière montre les niveaux Zeeman calculés en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe $[111]$. Le dédoublement des transitions $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ est frappant. Cette séparation est maximum dans la direction $[111]$. Dès que l'on s'en écarte, ces deux raies se déplacent ensemble tout en se rejoignant (Fig.18).

Les transitions $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ ainsi que $2 \rightarrow 3$ sont fortement anisotropes (variation importante du champ de résonance en fonction de l'orientation) et apparaissent selon toutes les orientations. En revanche, les transitions à champ faible sont interdites dans certaines directions (p.ex. la transition $1 \rightarrow 4$ disparaît dans la figure 18 selon $[111]$).

L'évolution des largeurs de raies en fonction de la température est donnée dans la figure 20 pour la transition $2 \rightarrow 3$ (la plus facile à mesurer) selon les directions $[001]$, $[111]$ et $[110]$.

Un effet particulièrement intéressant dans le système PdEr réside dans l'apparition d'une résonance lorsqu'on augmente la température (Fig.21). Cette raie provient du doublet excité Γ_6 (Fig.19). Son champ de résonance est indépendant de l'orientation et correspond à un facteur g isotrope $g = 5.8 \pm 0.1$. Entre 5 et 12 °K, son intensité augmente relativement à celle de la transition $2 \rightarrow 3$ du quadruplet fondamental (Fig.21 et 22) ce qui est caractéristique à un niveau excité. Le tableau IV résume les grandeurs expérimentales typiques obtenues sur un échantillon PdEr 800 ppm.

PdEr 800 ppm

$\nu_0 = 9535$ MHz

$T = 1.7$ °K

2→3

3→4 1→2

H// $[11\bar{1}]$

H// $[110]$

1000 1500 2000 2500 3000 Oe

Fig. 17 Spectres de PdEr selon deux différentes directions $[111]$.

PdEr 800ppm

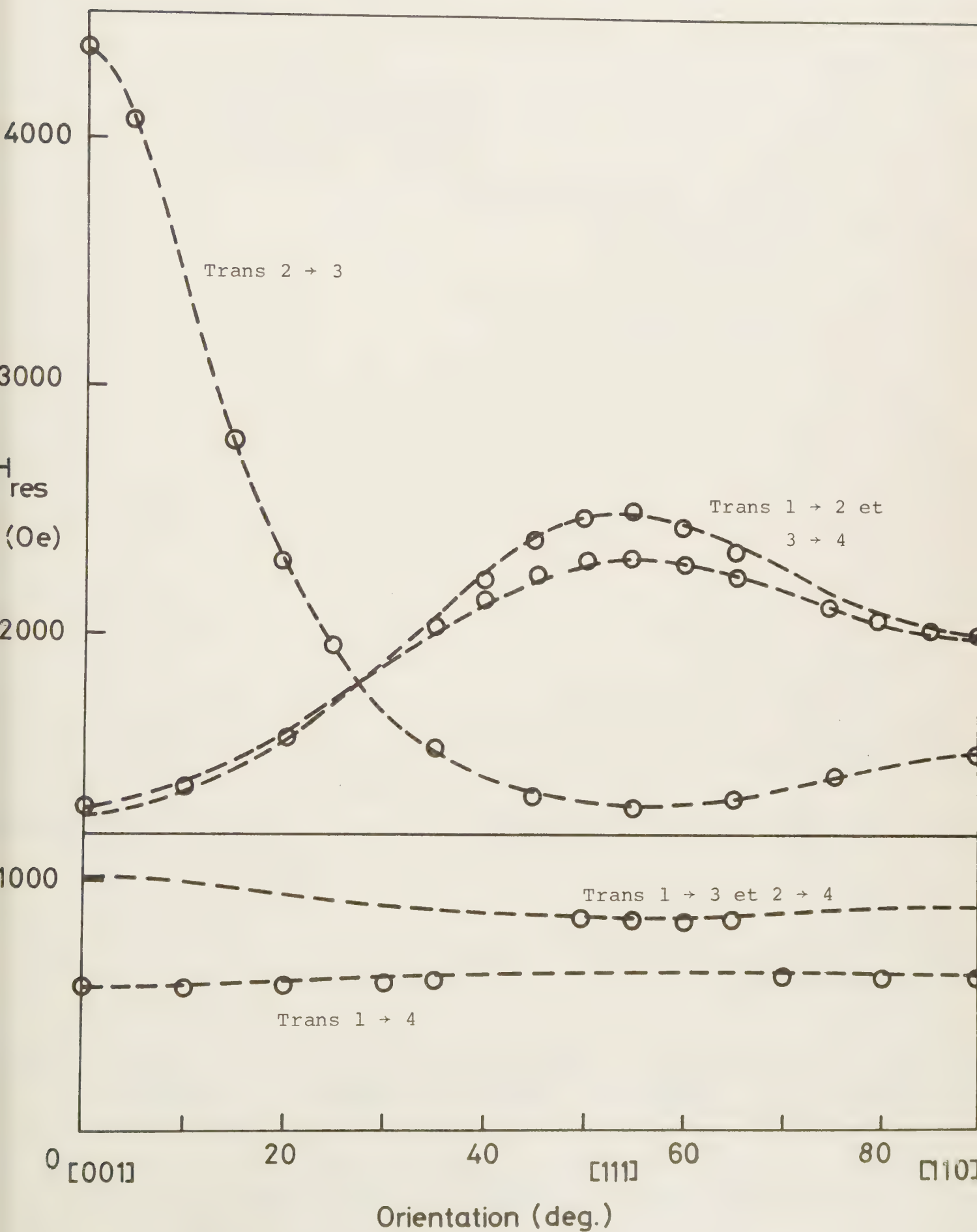


Fig. 18 Dépendance angulaire des champs de résonance de PdEr.

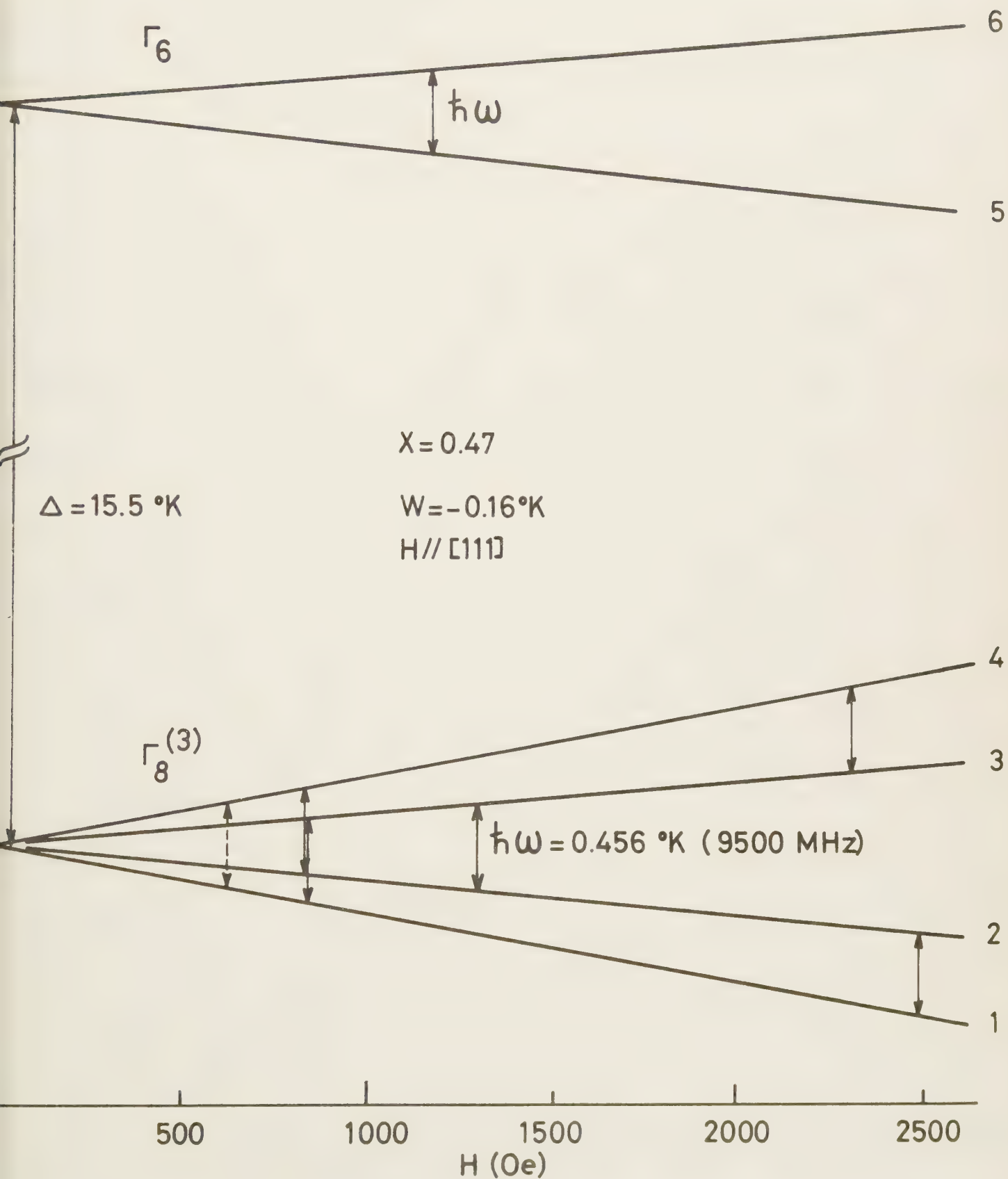


Fig. 19 Niveaux d'énergie de PdEr selon l'axe [111]

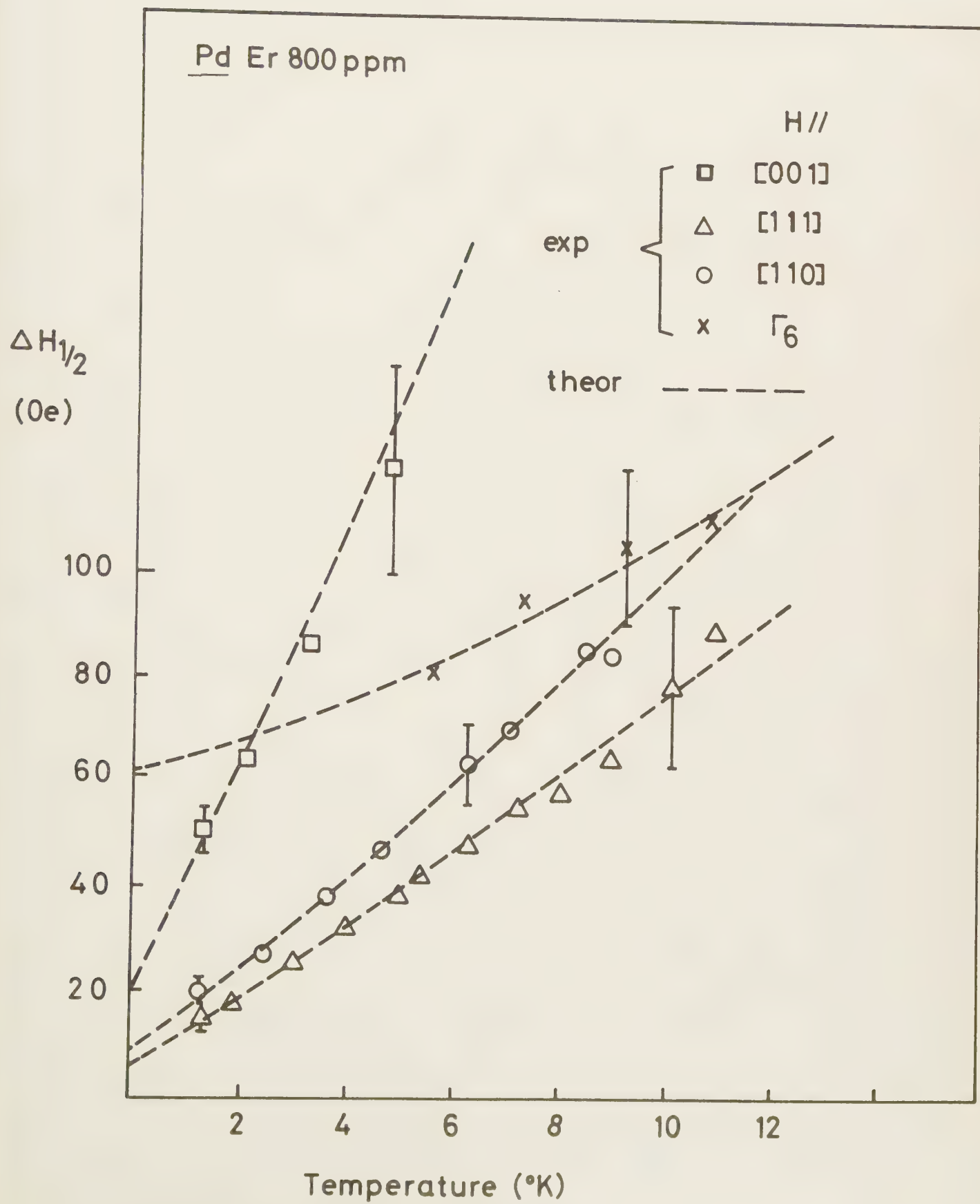


Fig. 20 Largeurs de raies de PdEr.

Pd Er 1500ppm

$f_0 = 9\,532\text{ MHz}$

H // [111]

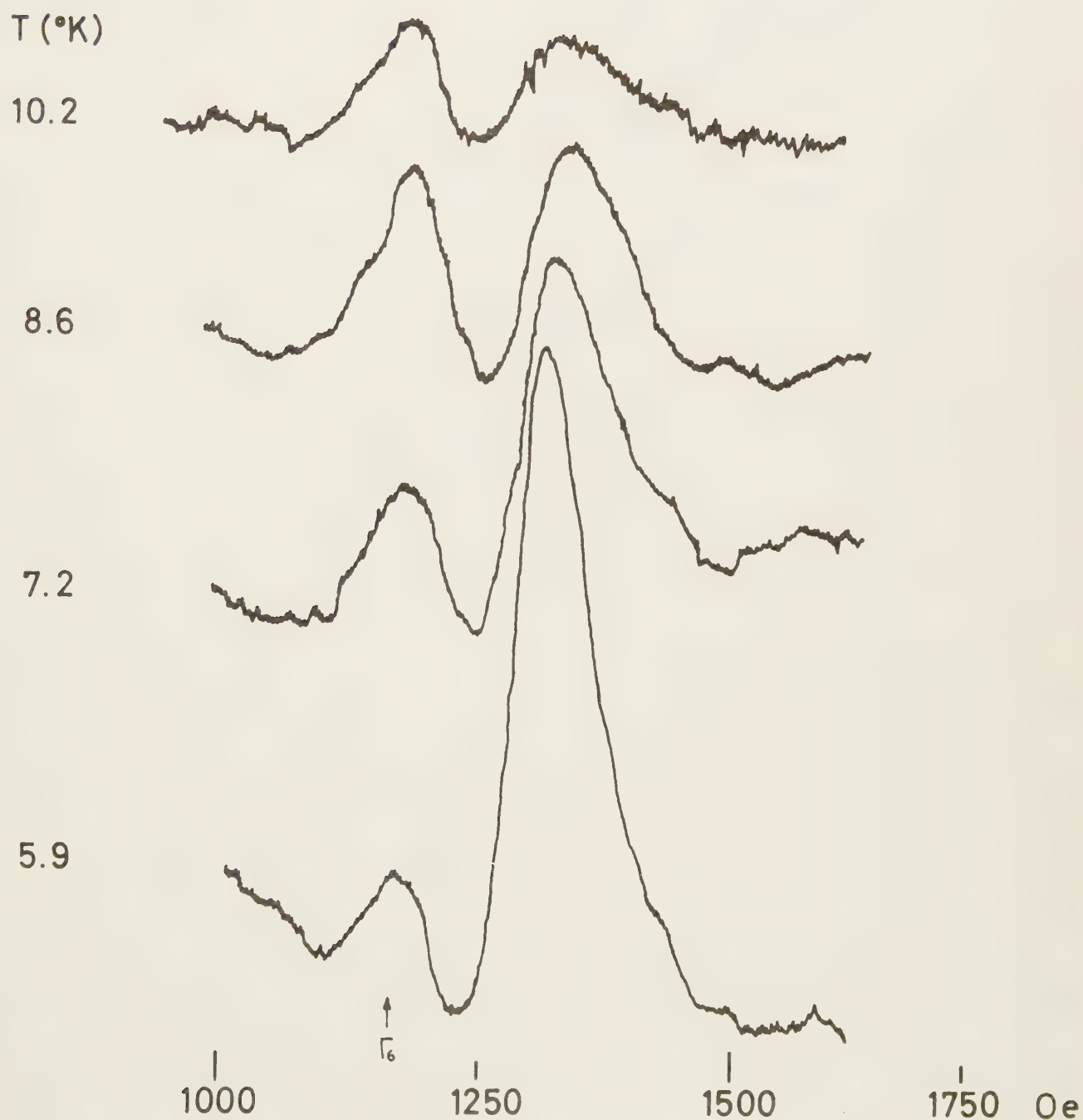


Fig. 21 Evolution avec la température des raies du doublet excité Γ_6 et de la transition $2 \leftrightarrow 3$ du quadruplet fondamental dans PdEr.

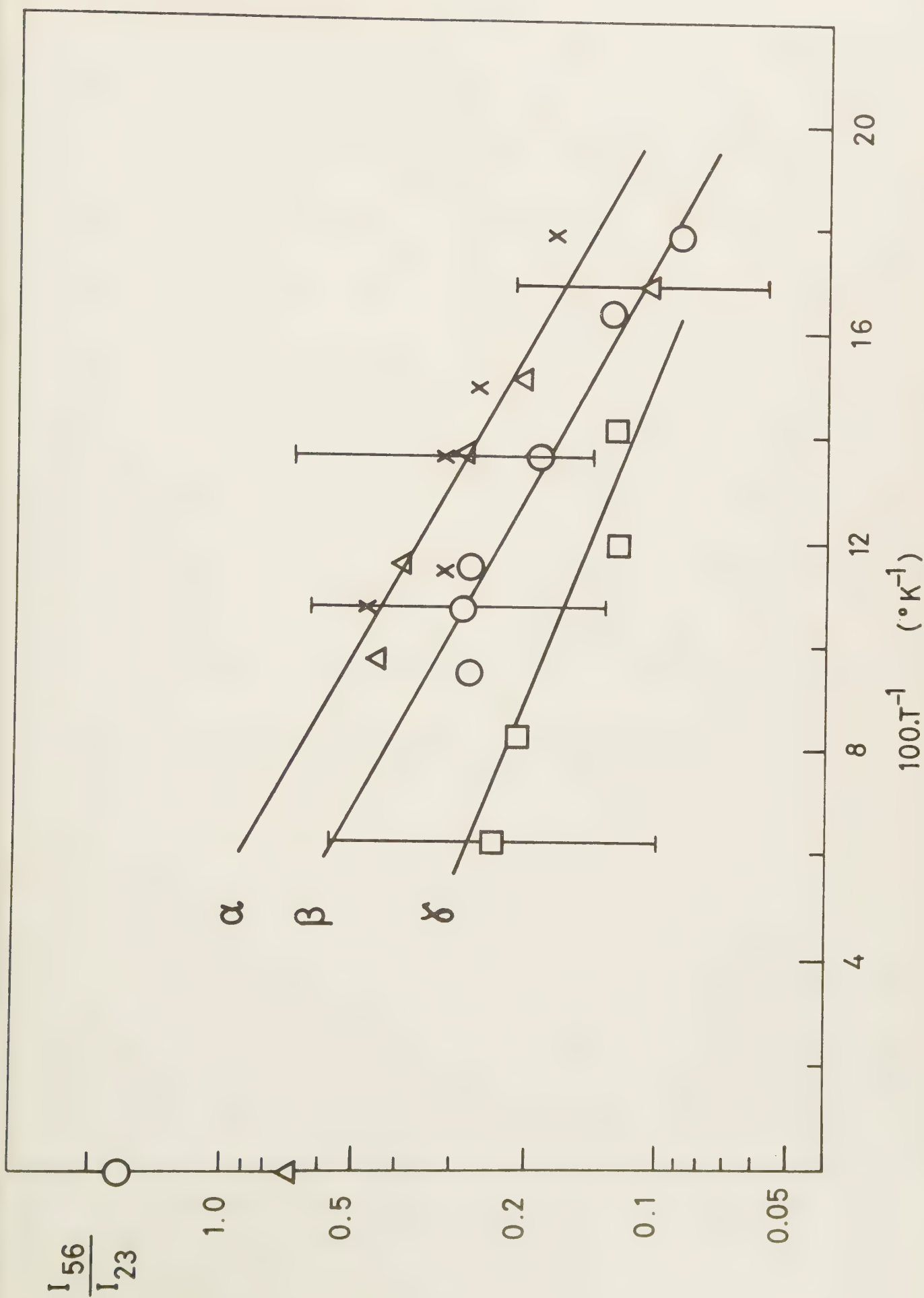


Fig. 22 Intensités relatives des transitions $5 \rightarrow 6$ (doublet $_6$ excité) et $2 \rightarrow 3$ (quadruplet fondamental) dans PdEr.

	T (°K)	H// [001]		H// [111]		H// [110]	
		g_{exp}	$\Delta H_{\frac{1}{2}}(\text{Oe})$	g_{exp}	$\Delta H_{\frac{1}{2}}(\text{Oe})$	g_{exp}	$\Delta H_{\frac{1}{2}}(\text{Oe})$
Trans 2→3	1.3		50±5		16±2		20±2
		1.54±0.02		5.24±0.03		4.47±0.05	
	6.3		150±30		48±5		65±8
1→2				2.72±0.02	70+		
Trans et 1.3		5.18±0.08	85			3.42±0.03	120
3→4		non résolues		2.93±0.02	70	non résolues	
Trans 1→4	1.3	12.2±0.5	15	interdite		11.0±0.5	15
1→3							
Trans et 1.3		interdites		8.02±0.1	28	interdites	
2→4				non résolues			

Tableau IV. Valeurs de résonance mesurées sur PdEr 800 ppm
($f_0 \approx 9535$ MHz).

A.2. Hamiltonien

Selon la règle de Hund, le multiplet fondamental de l'ion Er^{3+} est $^4\text{I}_{15/2}$. Le moment angulaire total $J = 15/2$ est particulièrement élevé ce qui donne des situations intéressantes (Fig.4) en présence d'un champ cristallin cubique. L'ion Er^{3+} a fait l'objet d'intéressantes recherches dans les isolants (Sung Ho Choh et al. (1973); Vishwamittar et al. (1972)) et en particulier dans MgO (D.Descamps et al. (1964); M.Borg et al. (1970)). De ce fait, l'étude de cet état non-S dans un métal constitue une gageure séduisante.

Dans un premier stade, l'approximation du quadruplet isolé (Chap.III.C) permet déjà de rendre compte qualitativement des champs de résonance des deux raies fortement anisotropes $2 \rightarrow 3$ et $(1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4)$ avec les paramètres $Q = -5.29 g_J$ et $P = -0.69 g_J$ où $g_J = 1.2$ est le facteur de Landé de l'ion libre. Une valeur approximative du paramètre x se déduit de la Fig.6 qui donne les paramètres P' et Q' (réduits par le facteur g_J) en fonction de x . Pour W négatif (le cas contraire est incompatible avec un doublet Γ_6 comme premier état excité), on trouve $x = +0.46$.

Le modèle du spin effectif ($\tilde{S} = 3/2$) est cependant incapable d'expliquer le dédoublement des transitions $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ observé avec $H // [111]$ (Fig.17). Pour comprendre cet effet, il est nécessaire de considérer un hamiltonien plus général (H.C.Praddaude (1972); H.C. Praddaude et al. (1973)) qui comprend le terme de champ cristallin (Eq.(71), chap.III.B) et l'effet Zeeman sur le multiplet complet $J = 15/2$

$$\mathcal{H}_0 = W \left[x \frac{O_4}{F_4} + (1-|x|) \frac{O_6}{F_6} \right] + g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (98)$$

L'observation récente d'une résonance isotrope attribuée au doublet excité Γ_6 a fortement contribué à justifier cet hamiltonien. Il vaut la peine d'en rappeler la définition des paramètres : W exprime en unités d'énergie l'intensité du champ cristallin global; x mesure les contributions relatives des termes de 4^{ème} et 6^{ème} ordre qui s'obtiennent à partir des opérateurs de Stevens O_ℓ^m (voir Table A). Dans le cas cubique, on a les relations

$$O_4 = O_4^0 + 5 O_4^4 \quad (99a)$$

$$O_6 = O_6^0 - 21 O_4^4 \quad (99b)$$

F_4 et F_6 sont des facteurs constants communs aux éléments de matrice de O_ℓ^m du même ordre ℓ . L'interaction d'échange entre électrons localisés et électrons de conduction n'est pas spécifiée explicitement dans l'hamiltonien (98). Cependant pour un échange isotrope $-J \vec{S} \cdot \vec{\sigma}$

où $\vec{S} = (g_J - 1) \vec{J}$ pour les Terres Rares, cette interaction donne une contribution proportionnelle à $\vec{J} \cdot \vec{H}$ (Y.Ebina (1963)). De ce fait, l'échange se traduit simplement par une correction du facteur de Landé g_J de l'ion libre équivalente à un g-shift (ou à un champ effectif) comme nous l'avons montré dans le chapitre II (C.2)

$$g_J' = g_J \left[1 + \frac{g_J - 1}{g_J} \mathfrak{J} \eta(E_F) \right] \quad (100)$$

Le déplacement relatif du facteur de Landé est proportionnel au produit caractéristique $\mathfrak{J} \eta(E_F)$, le paramètre de perturbation dans la théorie de l'échange dont l'ordre de grandeur se situe à 1%. Pour le Pd, il est nécessaire de multiplier ce produit par le facteur de renforcement $(1 - \alpha)^{-1}$ de Stoner (R.Doclo et al. (1969)).

Les $2J + 1$ niveaux d'un multiplet de nombre quantique J (moment angulaire total) sont dégénérés pour l'ion libre. La dégénérescence est partiellement levée par le champ cristallin et complètement par l'addition du champ magnétique. Dans le cas de l' Er^{3+} , les 16 ($J=15/2$) niveaux d'énergies dépendent des paramètres W , x et de l'échange ainsi que de l'intensité et de l'orientation du champ magnétique.

Diagonalisation

L'hamiltonien (98) s'exprime par une matrice hermitienne 16×16 . Pour en calculer les éléments, il faut spécifier l'axe de quantification et les fonctions d'ondes considérées comme états propres en l'absence de $\mathcal{H}_0$. Nous avons adopté l'axe $[001]$ comme direction privilégiée pour les opérateurs de Stevens. Dans ce cas, le champ magnétique fait intervenir les cosinus directeurs l, m et n de son orientation relative à $[001]$. Les fonctions d'ondes utilisées sont caractérisées par la projection M_l du moment angulaire $\vec{J}$ sur l'axe de quantification alors que les nombres quantiques L, S et J sont sous-entendus. Il n'y a que trois types d'éléments de matrice non-nuls :

1° Eléments diagonaux engendrés par les composantes du champ magnéti-

que selon $[001]$ et les opérateurs O_4^O et O_6^O

2° Eléments codiagonaux engendrés par les composantes H_x et H_y (donc J_+ et J_-) du champ magnétique

3° Eléments décalés de 4 cases par rapport à la diagonale dûs à O_4^4 et O_6^4 et désignés par :

$$\langle M_i \pm 4 | O_4^4 \text{ ou } O_6^4 | M_i \rangle$$

En dernière instance, tous les éléments de matrice se calculent à l'aide des deux seules relations des opérateurs de moment angulaire

$$\langle M_i | J_z | M_i \rangle = M_i \quad (101a)$$

$$\begin{aligned} \langle M_i + 1 | J_+ | M_i \rangle &= \langle M_i | J_- | M_i + 1 \rangle \\ &= \sqrt{J(J+1) - M_i(M_i+1)} \end{aligned} \quad (101b)$$

Désignons par $\mathbb{H}$ la matrice ainsi obtenue. Diagonaliser $\mathbb{H}$ signifie trouver une matrice orthogonale C telle que

$$C^T \mathbb{H} C = E \quad (102)$$

où C^T est la transposée de C et E une matrice diagonale qui contient les énergies propres. Les états propres $|k\rangle$ de la matrice $\mathbb{H}$ (donc de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$) s'obtiennent à partir des fonctions propres initiales par transformation avec la matrice C , c'est-à-dire pratiquement avec les composantes de sa $k^{\text{ème}}$ colonne

$$|k\rangle = \sum_{M_i=-15/2}^{15/2} C_{M_i k} |M_i\rangle \quad (103)$$

où l'indice de ligne adopte les valeurs $M_i = -15/2, -13/2, \dots, +15/2$ au lieu de 1, 2, ..., 16. Les composantes s'écrivent aussi fréquemment $C_k(M_i)$, k étant toujours l'indice de colonne qui se rapporte à la fonction propre $|k\rangle$. Nous avons calculé numériquement outre les

énergies des niveaux de Zeeman les intensités des transitions et leurs largeurs de raies ou plus exactement les combinaisons appropriées des coefficients de Redfield (voir ci-après, A.3).

Calcul d'intensité

L'intensité I_{kl} entre les états $|k\rangle$ et $|l\rangle$ est proportionnelle à la probabilité de transition W_{kl} et au facteur de Boltzmann

$$I_{kl} = W_{kl} \frac{e^{-(E_k/kT)} [1 - e^{-(\hbar \omega_k / kT)}]}{Z} \quad (104)$$

où Z est la fonction de partition.

La probabilité de transition s'obtient à partir de la règle d'or (C.P.Slichter, Magnetic Resonance, p.41 (1963); L.I.Schiff, Quantum Mechanics, p.199 (1955))

$$W_{kl} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle l | \mathcal{H}_1(t) | k \rangle|^2 \quad (105)$$

avec la condition de résonance $E(l) - E(k) = \hbar \omega$.

La perturbation hyperfréquence se met sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= g_{J\mu_B} \vec{J} \cdot \vec{H}_1(t) = (1/2) g_{J\mu_B} (J^- H_1^+ + J^+ H_1^-) e^{-i\omega t} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} g_{J\mu_B} H_1 e^{-i\omega t} [J^+(1+i) + J^-(1-i)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} g_{J\mu_B} H_1 e^{-i\omega t} (J_x - J_y) \end{aligned} \quad (106)$$

avec $\vec{H}_1(t) = \frac{1-i}{\sqrt{2}} H_1 e^{-i\omega t}$ choisi perpendiculaire (en accord avec la situation expérimentale) au champ statique $\vec{H}_0$ de grandeur $\frac{1+i}{\sqrt{2}} H_0 \sin \theta$ dans le plan (x,y) . Le champ statique $\vec{H}_0$ est situé dans le plan (110) et forme un angle θ avec l'axe $[001]$.

L'intensité de la transition $k \rightarrow \ell$ s'exprime alors par

$$I_{k\ell} = \frac{\pi}{\hbar} (g\mu_B H_1)^2 |\langle \ell | J_x - J_y | k \rangle|^2 \left\{ \frac{e^{-\frac{(E_k/kT)}{}} \left[\frac{1 - e^{-\frac{(\hbar\omega_{k\ell}/kT)}{}}}{} \right]}{Z} \right\} \quad (107)$$

et $|k\rangle$ et $|\ell\rangle$ se calculent bien sûr par la formule (103).

A.3. Relaxation selon Redfield

Quelques aspects de la théorie de Redfield dans les métaux ont été présentés dans le paragraphe D.2 du chapitre II. A partir des fonctions propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$, il est possible de calculer explicitement le comportement des largeurs de raies avec la température à l'aide de la formule (64). Un tel calcul montre l'effet de niveaux excités sur la largeur de raie comme l'ont observé D. Davidov et al. c) (1973) dans AuEr. Le taux de relaxation pour une transition $k \rightarrow \ell$ peut s'écrire

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi}{2\hbar} \left[(g_J - 1) \mp \eta(E_F) \right]^2 \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} F(T, k \rightarrow \ell) \quad (108)$$

$K(\alpha)(1-\alpha)^{-2}$ tient compte de l'interaction électron-électron. La fonction $F(T, k \rightarrow \ell)$ traduit l'évolution avec la température et dépend de la transition considérée ainsi que de l'orientation du champ magnétique par l'intermédiaire des fonctions propres. Nous l'avons calculée pour les transitions $2 \rightarrow 3$ (quadruplet Γ_8) et $5 \rightarrow 6$ (doublet Γ_6). Avec les notations suivantes

$$J_{k\ell} J_{rs} = \sum_q J_{k\ell}^q J_{rs}^q = (1/2) (J_{k\ell}^+ J_{rs}^- + J_{k\ell}^- J_{rs}^+) + J_{k\ell}^z J_{rs}^z \quad (109a)$$

$$J_{k\ell}^q = \langle k | J^q | \ell \rangle \quad (109b)$$

les fonctions $F(T, k \rightarrow \ell)$ deviennent

$$\begin{aligned}
F(T, 2 \rightarrow 3) = & (J_{22}^z - J_{33}^z)^2 kT + \frac{1}{2} \left[|J_{23}^+|^2 + |J_{23}^-|^2 \right] \hbar \omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \\
& + \sum_{\substack{b=2,3 \\ c=1,4}} \frac{1}{2} \left[|J_{cb}^+|^2 + |J_{cb}^-|^2 + |J_{cb}^z|^2 \right] \frac{\Delta_{bc}}{e^{\Delta_{bc}/kT} - 1} \\
& + \sum_{\substack{b=2,3 \\ s=5,6}} \left[\frac{1}{2} |J_{sb}^+|^2 + \frac{1}{2} |J_{sb}^-|^2 + |J_{sb}^z|^2 \right] \frac{\Delta_{bs}}{e^{\Delta_{bs}/kT} - 1} \quad (110)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F(T, 5 \rightarrow 6) = & (J_{55}^z - J_{66}^z)^2 kT + \frac{1}{2} \left[|J_{56}^+|^2 + |J_{56}^-|^2 \right] \hbar \omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \\
& + \sum_{\substack{i=1,2,3,4 \\ b=5,6}} \left[\frac{1}{2} |J_{ib}^+|^2 + \frac{1}{2} |J_{ib}^-|^2 + |J_{ib}^z|^2 \right] \frac{\Delta_{bi}}{e^{\Delta_{bi}/kT} - 1} \quad (111)
\end{aligned}$$

où $\hbar \omega$ représente l'écart d'énergie pour la transition considérée (énergie microonde) et $\Delta_{k\ell}$ l'écart d'énergie d'un niveau k à un niveau ℓ

$$\Delta_{k\ell} = - \Delta_{\ell k} = E(\ell) - E(k). \quad (112)$$

Dans l'expression pour la transition $2 \rightarrow 3$, la dernière somme représente la contribution du doublet excité Γ_6 . Elle est nulle à $T = 0$ et ne devient appréciable que lorsque la température s'approche de $\Delta_{bs} \approx + 15^\circ \text{K}$. La dernière somme de $F(T, 5 \rightarrow 6)$, en revanche, donne une contribution résiduelle (à $T = 0$) constante et proportionnelle à $-\Delta_{bi} \approx + 15^\circ \text{K}$.

A.4. Détermination des paramètres

Avec l'hypothèse d'un échange $\bar{J}$ isotrope, le paramètre x de PdEr peut être déterminé à partir des facteurs g expérimentaux de la transition $2 \rightarrow 3$ (Tableau V). Une comparaison avec les facteurs g calculés en fonc-

tion de x est possible parce que cette transition est peu sensible au paramètre W . Il ressort d'un examen de la figure 5 que les facteurs g expérimentaux et théoriques sont proportionnels selon les trois orientations pour la seule valeur $x = 0.47 \pm 0.005$.

	[001]	[111]	[110]
g_{exp}	1.55 ± 0.05	5.25 ± 0.03	4.48 ± 0.05
$g_{\text{théor.}} \left\{ \begin{array}{l} x=0.47 \\ W=-0.16 \text{ } ^\circ\text{K} \\ g_J=1.2 \end{array} \right.$	1.647	5.52	4.73

Tableau V. Facteurs g mesurés et calculés de la transition 2→3 de PdEr ($f_0=9536$ MHz).

Le paramètre W peut être déterminé de deux façons. Tout d'abord grâce au dédoublement des transitions 1→2 et 3→4 dans la direction [111] (Fig.17). Cette séparation a été calculée en fonction de W (Fig.23) et la valeur expérimentale donne la solution $W=-0.16 \pm 0.02 \text{ } ^\circ\text{K}$. La dépendance angulaire des champs de résonance des transitions 1→2 et 3→4 calculés avec ce paramètre W (et $x=0.47$) est comparée dans la figure 24 à celle que donne l'expérience.

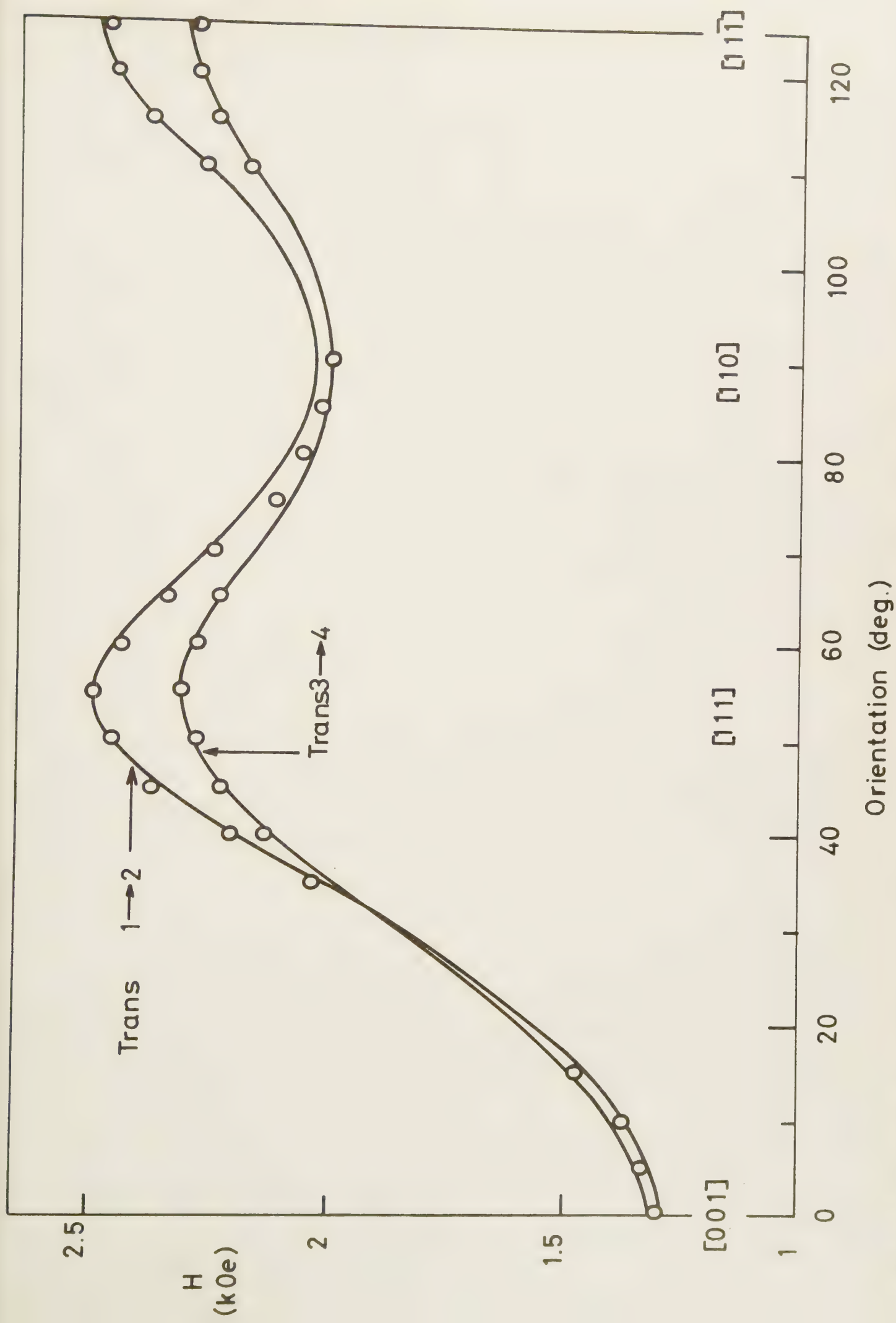


Fig. 24 Champs de résonance expérimentaux et théoriques des transitions 1 2 et 3 4 de PdEr

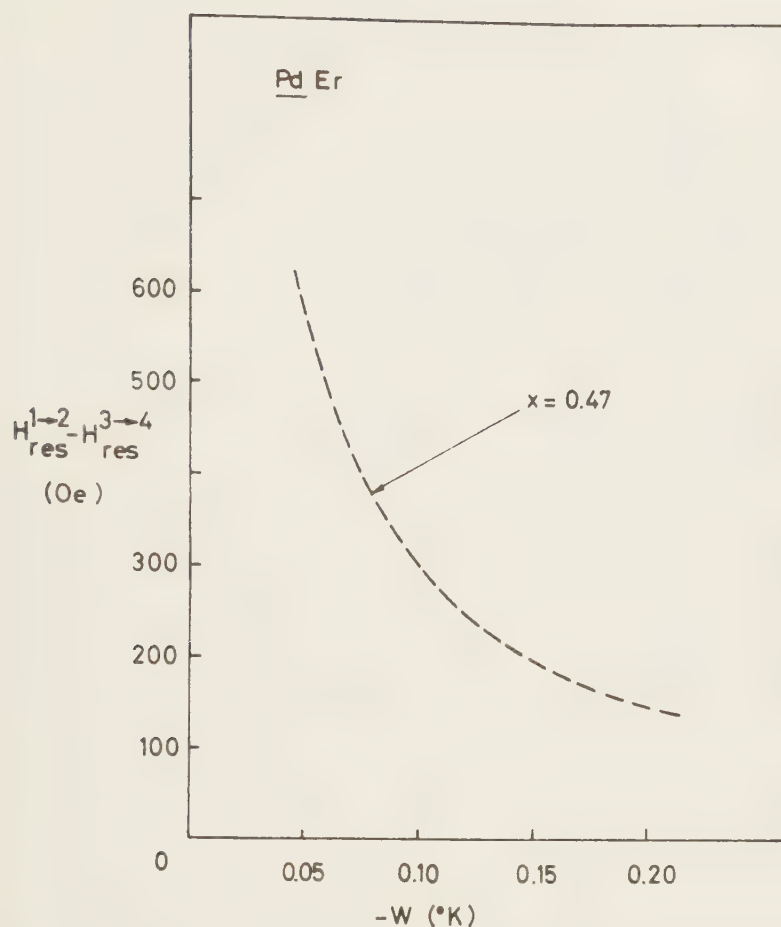


Fig. 23

Dépendance du dédoublement des transitions $1 \leftrightarrow 2$ et $3 \leftrightarrow 4$ du paramètre W dans la direction $[111]$.

La seconde méthode consiste à mesurer les intensités relatives des transitions $5 \rightarrow 6$ (doublet excité) et $2 \rightarrow 3$ (quadruplet fondamental) en fonction de la température. L'équation (107) donne une dépendance exponentielle pour ce rapport d'intensités

$$(I_{5 \rightarrow 6} / I_{2 \rightarrow 3}) \div e^{-\Delta / kT} \quad (113)$$

où Δ représente la distance (énergie) en champ nul du quadruplet Γ_8 au doublet Γ_6 (Fig. 19). La figure 22 montre les résultats expérimentaux dans un graphique logarithmique en fonction de $1/T$. Les droites α , β et γ ont été tracées empiriquement et elles correspondent aux mesures suivantes

α : PdEr 1500 ppm (x) et PdEr 1000 ppm (Δ) avec $H // [111]$

β : PdEr 1000 ppm (O) , $H // [110]$

γ : PdEr 800 ppm ($\square$) , $H // [110]$

Les points sur l'axe vertical ($T = \infty$) représentent les rapports calculés des probabilités de transitions ($5 \rightarrow 6$ et $2 \rightarrow 3$) selon les directions $[110]$ et $[111]$. Malgré les marges d'erreurs considérables, la valeur moyenne $\Delta \approx 14^\circ\text{K}$ conduit à un paramètre $W \approx -0.143 \pm 0.04^\circ\text{K}$ en bon accord avec la valeur calculée précédemment.

Les facteurs g (tableau V) permettent de déterminer le facteur de Landé corrigé $g_J' = 1.135 \pm 0.006$ avec la relation $g_{\text{exp}}/g_{\text{théor.}} = g_J'/g_J$. La formule (100) donne alors pour le paramètre d'échange isotrope $\mathfrak{J} = -28 \pm 3$ meV. Une autre détermination est possible à partir des largeurs de raies. Les formules (110 et 111) du paragraphe 3 permettent de les calculer. La valeur Δ est connue et les fonctions $F(T, 2 \rightarrow 3)$ s'obtiennent numériquement pour les différentes orientations à l'aide des coefficients $c_k(M_i)$ des fonctions propres (103). Les paramètres $\mathfrak{J}$ ont été déterminés de façon à réaliser le meilleur accord entre largeurs de raies calculées et mesurées (Fig.20). Ils sont égaux selon les trois directions ($|\mathfrak{J}| = 6.0 \pm 0.4$ meV) mais accusent une importante différence avec les valeurs obtenues par g-shift. Pour comprendre un tel désaccord (d'un facteur 4 à 5), il faudrait probablement prendre en considération la dépendance du vecteur d'onde dans l'intégrale d'échange comme le font D.Davidov et al. d) (1973). Le g-shift et la largeur de raie (voir éq.(97), chap.V.3) dépendent de façon différente de l'échange. Dans ce contexte, l'écart constaté est moins surprenant.

Pour se faire une idée de la grandeur du champ cristallin dans un métal, on peut comparer les paramètres $A_4 \langle r^4 \rangle$ et $A_6 \langle r^6 \rangle$ obtenus pour PdEr à ceux donnés par D.Descamps et al. (1964) pour MgO : Er³⁺

	$A_4 \langle r^4 \rangle$ (meV)	$A_6 \langle r^6 \rangle$ (meV)
<u>PdEr</u>	-2.48	-0.26
<u>MgO : Er³⁺</u>	50	1.74

Dans le Pd, la contribution de champ cristallin est d'un ordre de grandeur plus faible et provient d'une densité de charge négative sur les sites voisins.

B. Effets de champ cristallin dans PdDy

B.1. Mesures

La résonance du Dy^{3+} dans PdDy a été mesurée sur de nombreux monocristaux de concentrations comprises entre 500 et 1600 ppm. Au-dessous de ce domaine de concentrations, on s'approche rapidement du seuil de sensibilité du spectromètre alors qu'au-dessus l'élargissement des raies devient un handicap sérieux.

Tous les échantillons mesurés présentent une raie relativement étroite avec le même comportement angulaire fortement anisotrope. Cette raie apparaît selon toutes les orientations du champ magnétique, mais son intensité est particulièrement élevée dans la direction $[110]$ (Fig.25).

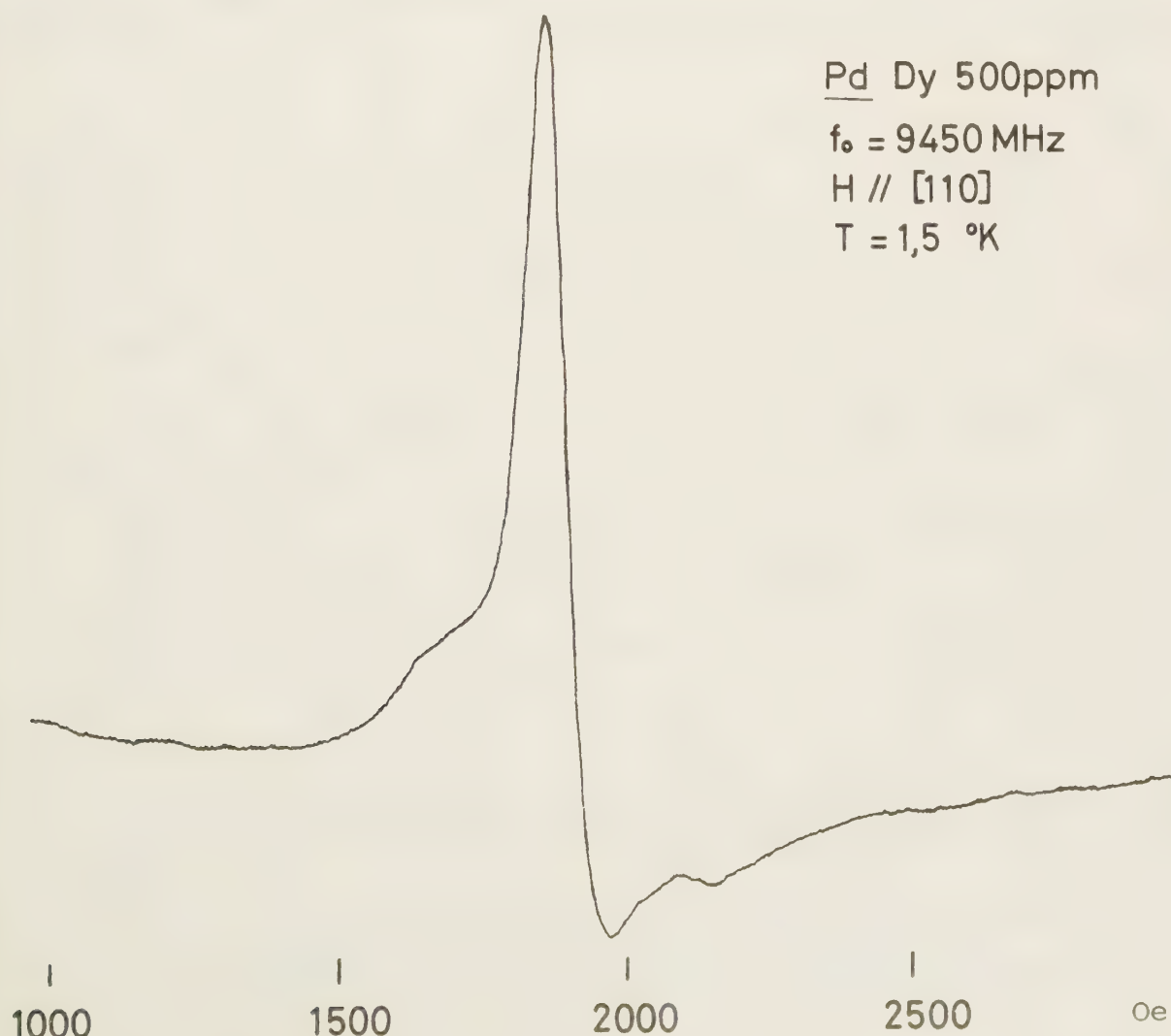


Fig. 25 Signal de résonance de PdDy

En outre, une résonance étroite apparaît clairement dans tous les échantillons à champ faible et orienté selon $[001]$. Dès que le champ magnétique s'écarte de $[001]$, cette résonance (qui est peut-être une superposition de plusieurs transitions) s'élargit et s'affaiblit rapidement. Néanmoins, sa position ne varie guère et elle est quelque fois décelable dans presque toutes les orientations (exceptée $[110]$) (Fig.26).

Pour des concentrations supérieures à quelque 800 ppm, la raie intense s'élargit considérablement dans toutes les directions et les mesures deviennent imprécises.

Dans la Fig.27, la largeur de la raie intense est reportée selon les trois directions significatives en fonction de la température pour l'échantillon PdDy 500 ppm. Le tableau ci-dessous en résume les paramètres expérimentaux caractéristiques.

		$[001]$		$[111]$		$[110]$	
	T (°K)	H_{res} (Oe)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$	H_{res} (Oe)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$	H_{res} (Oe)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$
raie intense (2 → 3)	1.5	925±10	70±10	3760±20	110±10	1880±10	80±5
	4.9	950	150±50	3780	290±150	1880	205±40
pente $\frac{d\Delta H_{\frac{1}{2}}}{dT}$ (Oe/°K)		22±5		51±6		36±4	
raie à champ faible	1.5	720±20	75	740	250	-	-

Tableau VI. Valeurs de résonance d'un échantillon PdDy 500 ppm ($f_0 = 9450$ MHz).

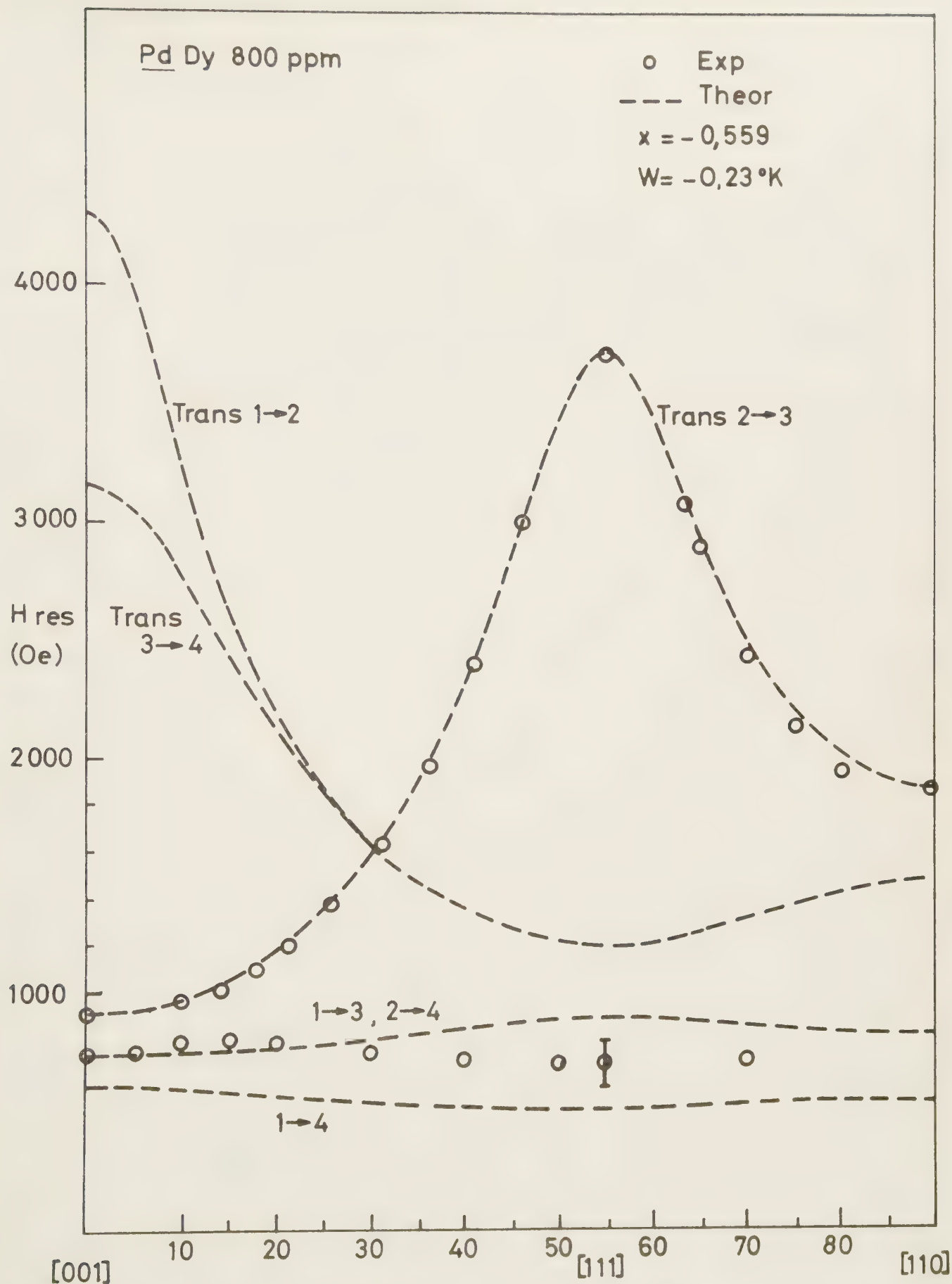


Fig. 26 Dépendance angulaire des champs de résonance observés (o) et calculés (---) du Γ_8 fondamental.

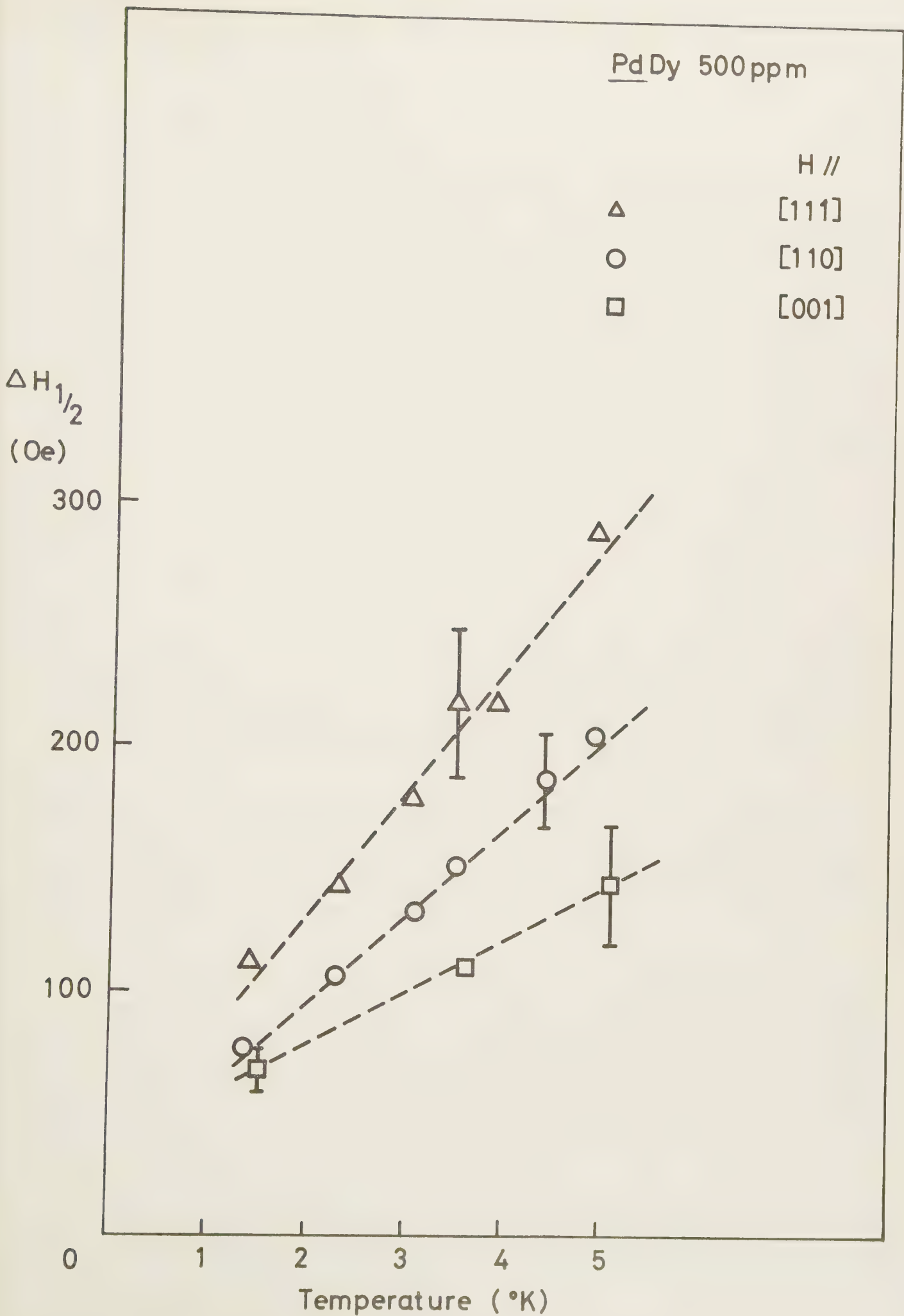


Fig. 27 Largeurs de raies de PdDy 500 ppm (Trans 2 → 3)

B.2. Interprétation

L'ion Dy^{3+} possède neuf électrons 4f et la règle de Hund (voir chap.III.B) lui attribue un multiplet ${}^6\text{H}_{15/2}$ comme état fondamental. Comme le nombre quantique J (=15/2) de moment angulaire total est demi-entier (ion de Kramers), le multiplet fondamental ne donne lieu qu'à des niveaux de dégénérescence paire dans un champ cristallin électrique. Tous ces niveaux possèdent une symétrie par inversion du temps qui découle de la nature du champ électrique. Pour une symétrie cubique, le niveau fondamental ne peut appartenir selon la théorie des groupes qu'à l'une des trois représentations Γ_6 , Γ_7 , ou Γ_8 conformes à J demi-entier. La décomposition s'écrit

$$\mathcal{D}_{15/2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 3 \Gamma_8^{(i)} \quad (114)$$

doublet doublet quadruplets

L'ion Dy^{3+} a fait l'objet d'études intéressantes dans des isolants (R.W.Bierig et al. (1963) et (1970); H.Nara et al. (1971)) de symétrie cubique tels le CaF_2 . Les transitions observées par Bierig et al. (1963) ont été attribuées à un quadruplet $\Gamma_8^{(1)}$.

Dans le cas du PdDy, une raie fortement anisotrope telle que nous l'avons observée (Fig.26) ne peut provenir que d'un quadruplet Γ_8 . Les doublets Γ_6 et Γ_7 possèdent en effet des facteurs g indépendants de l'orientation du champ magnétique.

Dans un quadruplet, la transition médiane $2 \rightarrow 3$ et les deux transitions externes $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ (confondues si le niveau fondamental est isolé) présentent souvent une anisotropie prononcée. La détermination des paramètres x et W de Lea et al. (1962) réserve quelques difficultés du fait qu'une seule transition à forte anisotropie a pu être observée.

Praddaude ((1972) et (1973)) a suggéré que la proximité d'un quadruplet excité peut modifier sensiblement le comportement du quadruplet fondamental. Une analyse minutieuse a donc été appliquée aux résultats

du PdDy avec l'hamiltonien complet (98) de champ cristallin et d'effet Zeeman déjà utilisé pour le système PdEr. Des considérations rudimentaires sur les signes possibles des paramètres x et W à l'aide du diagramme de Lea (Fig.4) et des résultats du PdEr limitent la zone de solutions possibles au quadrant $x < 0$ et $W < 0$. La détermination des paramètres x , W et g'_J (c'est-à-dire du g -shift) a lieu comme suit: considérons la transition $2 \rightarrow 3$ dont les champs de résonance expérimentaux $H_O^{[001]}$, $H_O^{[111]}$ et $H_O^{[110]}$ selon les trois directions indiquées sont connus. Pour chaque orientation, on trace dans le plan (x, W) des "courbes de niveaux" qui représentent le lieu des points $\{x_i, W_i\}$ où la séparation entre les niveaux 2 et 3 est constante et égale à l'énergie microonde $\hbar\omega_0$ pour un champ magnétique fixe égal au champ de résonance dans la direction considérée. L'équation de ce lieu s'énonce donc

$$E_l(x_i, W_i, H_{res} = \text{const}) - E_k(x_i, W_i, H_{res} = \text{const}) = \hbar\omega_0 \quad (115)$$

Les trois courbes associées aux trois orientations fournissent généralement trois intersections différentes (il peut y en avoir plus ou moins) que nous désignons par

$$\begin{aligned} [001] \cap [111] &\rightarrow \alpha \\ [001] \cap [110] &\rightarrow \beta \\ [111] \cap [110] &\rightarrow \gamma \end{aligned}$$

Dès que cette opération est répétée pour différentes valeurs de g -shift on reporte les paramètres x des trois intersections α , β et γ ainsi que les paramètres W en fonction du g -shift. Les graphiques obtenus (Fig.28) pour le PdDy indiquent que deux solutions doivent être envisagées. Dans l'un des cas ($x = -0.559$, $W = -0.24^\circ K$) le g -shift est environ -5.5% alors qu'il s'élève à -7.8% pour $x = -0.91$, $W = -0.090^\circ K$. Les deux solutions ne se distinguent que par un comportement différent des champs de résonance des transitions $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ pour une orientation proche de $[001]$. Cette particularité ne permet pas de lever l'ambiguïté puisque ces transitions n'ont pu être observées.

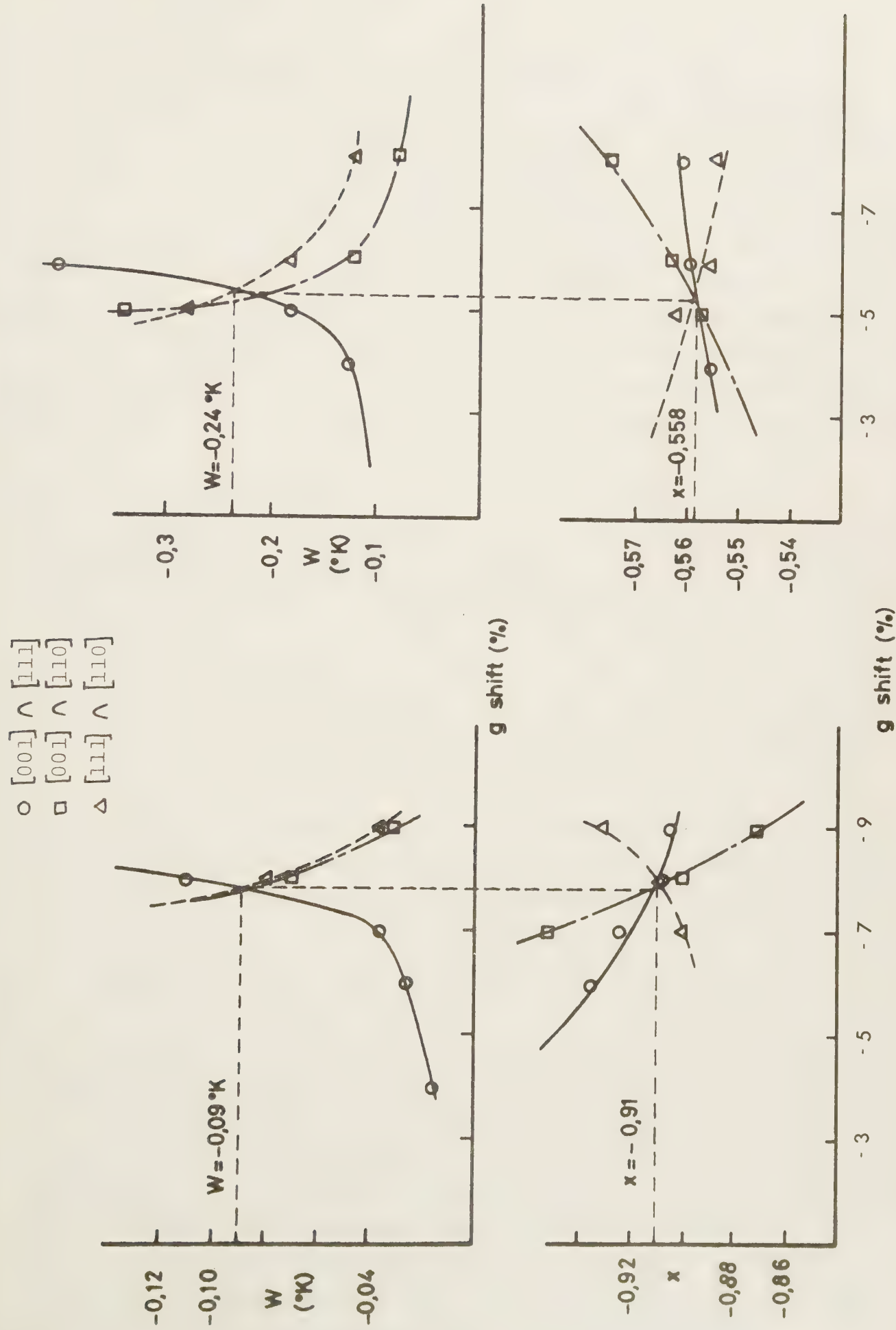


Fig. 28 Détermination des paramètres (W , x et J isotrope) de PdDy à partir des champs de résonance de la transition $2 \leftrightarrow 3$ mesurés selon $[001]$, $[111]$ et $[110]$.

En revanche, une distinction est possible avec l'hypothèse que les paramètres de champ cristallin A_4 et A_6 sont les mêmes pour différentes Terres Rares dans la même matrice. Avec les intégrales $\langle r^n \rangle$ de A.J.Freeman et al. (1965) (voir Table B en appendice), on trouve avec les résultats de $\underline{\text{PdEr}}$, $A_4/A_6 \approx 34$. Les deux solutions possibles pour $\underline{\text{PdDy}}$ conduisent à $A_4/A_6 \approx 158$ si $x = -0.91$ et $A_4/A_6 \approx 20$ si $x = -0.559$. Nous retiendrons par conséquent la seconde solution pour laquelle $x = -0.559$, $W = -0.24^\circ\text{K}$ et $g_J' = 1.26$ (g -shift isotrope $\approx -5.5\%$). Les champs de résonance de toutes les transitions du quadruplet fondamental $\Gamma_8^{(3)}$ calculés avec ces paramètres ont été reportés dans la figure 26 en fonction de l'orientation du champ magnétique.

B.3. Calcul de l'échange $\mathfrak{J}$

Le paramètre d'échange peut être calculé à partir d'un g -shift isotrope ($\Delta g/g = -5.5\%$). A l'aide de la formule

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{g_J^{-1}}{g_J} \quad \mathfrak{J} \quad n(E_F) \quad \frac{1}{1-\alpha} \quad (116)$$

on obtient avec $n(E_F) = 1.62 \text{ ét.}/(\text{eV spin})$ et $(1-\alpha)^{-1} = 7$, $\mathfrak{J} = -19 \pm 4 \text{ meV}$.

La dépendance en température de la largeur de raie de la transition $2 \rightarrow 3$ (Fig.27) permet d'autre part de calculer la valeur absolue de l'échange pour chaque orientation. La formule de "Korringa-Redfield"

$$\Delta H_{\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{4g \mu_B} \left[(g_J^{-1}) \mathfrak{J} \quad n(E_F) \right]^2 \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} F(T, 2 \rightarrow 3) \quad (117)$$

fait intervenir la fonction de relaxation $F(T, 2 \rightarrow 3)$ qui contient des sommes de carrés d'éléments de matrice du moment angulaire multipliés par les densités spectrales des électrons de conduction. Comme l'expérience montre que les largeurs de raies dépendent linéairement de la température dans le domaine de mesure (Fig.27), nous n'avons retenu dans ce calcul que les termes proportionnels à kT . Pour les trois orientations utiles, les coefficients sont compris entre 80 et 100. Avec les valeurs de résonance et des pentes de largeurs de raies reportées dans le tableau VI, on obtient pour les trois directions

	$[001]$	$[111]$	$[110]$
$ \mathcal{J} $ (meV)	8.2 ± 1	6.8 ± 0.8	7.9 ± 0.6

L'échange calculé par largeur de raie diffère de celui déduit à partir du g-shift. On notera toutefois que les valeurs respectives sont bien comparables aux résultats trouvés avec PdGd et PdEr. En raison de cette propriété, il semble raisonnable d'admettre que g-shift et largeur de raie ne mesurent pas la même composante de l'échange.

Un point spécifique au PdDy demeure obscur : l'absence dans les spectres mesurés des transitions $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$. Dans la direction $[001]$, l'observation peut être rendue difficile à cause d'un dédoublement qui dépend fortement du paramètre W. Ce n'est pas le cas dans les direction $[111]$ et $[110]$ où les deux transitions coïncident à peu de choses près. Il est possible que la résonance n'ait pas été observée pour des raisons de sensibilité. Pour confirmer les paramètres x et W de PdDy, il importerait de mettre expérimentalement cette raie en évidence.

C. Nature de l'échange

Dans les trois cas étudiés (Gd, Er et Dy dans Pd), les échanges calculés à partir des largeurs de raies se sont avérés inférieurs à ceux calculés par g-shift. Il est intéressant de noter que les valeurs respectives sont comparables dans les trois systèmes (tableau VII). Ce comportement suggère que le caractère magnétique des électrons 4f ne joue qu'un rôle secondaire. Ce qui semble caractériser essentiellement l'intégrale d'échange entre électrons localisés et électrons de conduction est la partie radiale des électrons 4f. Cette dépendance peut être considérée comme identique pour toutes les orbites f.

	<u>PdGd</u>	<u>PdEr</u>	<u>PdDy</u>
$\frac{\Delta g}{g}$	-0.10	-0.054	-0.05
$\bar{J}$ (meV) (g-shift)	-17.6	-28.6	-19.4
$\{\bar{J}\}$ (meV) (largeur de raie)	5.6	6.0	7.6

Tableau VII. Comparaison de l'échange des Terres Rares Gd, Dy et Er dans les alliages dilués de Pd.

C.1. Décomposition orbitale de l'échange

Si l'on veut concilier les deux déterminations de l'échange, il faut remarquer que la polarisation uniforme que traduit $\bar{J}(\vec{q}=0)$ produit le g-shift alors qu'une moyenne appropriée sur la surface de Fermi avec $0 \leq |\vec{q}| \leq 2k_F$ de $\bar{J}^2(\vec{q})$ contribue à la largeur de raie. Si on suppose un moment localisé de symétrie sphérique, l'intégrale d'échange ne dépend alors plus que de la valeur absolue de l'impulsion de transfert $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ associée à la diffusion d'un électron de conduction sur l'impureté. Avec l'hypothèse d'électrons de conduction libres, on peut alors décomposer l'échange à l'aide des polynômes de Legendre $P_\ell(\cos \theta)$

$$\bar{J}(q) = \sum_{\ell} (2\ell+1) \tilde{\bar{J}}_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (118a)$$

$$\langle \bar{J}^2(q) \rangle = \sum_{\ell} (2\ell+1) [\tilde{\bar{J}}_{\ell}]^2 \quad (118b)$$

où θ est l'angle de diffusion entre les vecteurs d'ondes $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ relié à q par $q = k_F \sqrt{2(1-\cos\theta)}$. Les composantes $\tilde{\bar{J}}_{\ell}$ proviennent de la décomposition des fonctions d'ondes des électrons de conduction en harmoniques sphériques. Il est bien connu (R.E.Watson (1967)) que la partie dominante proviendra de la composante ℓ en résonance avec

le caractère orbital de l'impureté ($\ell=3$ pour les éléments 4f). En se limitant à la seule composante $\ell=3$ pour PdGd , un accord satisfaisant est réalisé avec $\tilde{J}_3 = -2.4$ meV. On trouve $\tilde{J}(0) = 7.\tilde{J}_\ell = -16.8$ meV et $\sqrt{\langle \tilde{J}^2(q) \rangle} = \sqrt{2\ell+1} |\tilde{J}_\ell| = 6.3$ meV, valeurs qu'il faut comparer à $\tilde{J}(\Delta q) = -17.6$ meV et $|\tilde{J}|(\Delta H) = 5.6$ meV.

C.2. Origine de l'échange antiferromagnétique

On sait depuis longtemps (R.E.Watson et al. (1965)) que toutes les Terres Rares induisent un échange négatif dans Pd. Watson et al. ont montré qu'à l'intégrale d'échange de type atomique (ferromagnétique si $\vec{k} = \vec{k}'$)

$$\tilde{J}_{\text{at}}(\vec{k}, \vec{k}') = \int \psi_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r}_1) \psi_{\vec{k}'}^{\dagger}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_1) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (119)$$

s'ajoute un échange effectif antiferromagnétique dû essentiellement à un mélange de fonction d'ondes entre électrons de conduction minoritaires (spin antiparallèle au spin localisé 4f⁷) et le niveau inoccupé 4f⁸ dont le spin est aussi antiparallèle. Ce couplage abaisse l'énergie des électrons de conduction minoritaires et donne un échange de signe négatif

$$\tilde{J}_{\text{mix}}(k, k') \sim - \frac{1}{S} \sum_i \frac{\langle \vec{k} | \mathcal{H} | 4f_i \rangle \langle 4f_i | \mathcal{H} | \vec{k}' \rangle}{|\epsilon_{4f_i} - \epsilon_{\vec{k}}|} \quad (120)$$

Les éléments de matrice $\langle 4f_i | \mathcal{H} | \vec{k} \rangle$ sont équivalents à ceux V_{sd} dans le modèle d'Anderson (A.J.Heeger (1969)). Cet échange de mélange est important dans le Pd et conduit avec $\tilde{J}_{\text{at}}$ à un échange total faible et antiferromagnétique.

Récemment, R.Orbach (1974) a suggéré que l'interaction d'échange négative dans le Pd pouvait provenir directement de l'intégrale de recouvrement entre électrons 4f sur l'impureté et électrons 4d de la matrice, relativement localisés sur les sites de Pd. Comme cet échange se fait entre deux sites différents dont les fonctions d'ondes

de nombres quantiques ℓ différents ne sont pas orthogonales (contrairement aux fonctions d'un même atome), le potentiel de Coulomb atomique (de signe négatif) donne alors lieu à un couplage 4f - 4d antiferromagnétique selon

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{fd} &= \langle \psi_f(\vec{r}_1) \psi_d(\vec{r}_2) | - \frac{ze^2}{r_1} | \psi_f(\vec{r}_2) \psi_d(\vec{r}_1) \rangle \\ &= - \langle \psi_d(\vec{r}_2) | \psi_f(\vec{r}_2) \rangle \langle \psi_f(\vec{r}_1) | \frac{ze^2}{r_1} | \psi_d(\vec{r}_1) \rangle \end{aligned} \quad (121)$$

où $\langle \psi_d | \psi_f \rangle$ est l'intégrale de recouvrement.

C.3. Echange anisotrope

Dans l'analyse de nos résultats, nous avons admis a priori un échange isotrope. Cette hypothèse est certainement valable pour PdGd. Dans le cas d'états non-S, il a été suggéré (Proceed. of EPR Conference in Haute-Nendaz (1973)) qu'une distribution électronique non sphérique dans la couche 4f liée à la présence du moment orbital $\vec{L}$ pourrait donner lieu à un échange anisotrope

$$\mathcal{H}_{ex} = -2(g_J - 1) \left[\alpha_0 + \alpha_4 O_4(\vec{L}) + \alpha_6 O_6(\vec{L}) \right] \vec{J} \cdot \vec{s} \quad (122)$$

où $\vec{J}$ est le moment angulaire total et $\vec{s}$ le spin de l'électron de conduction. α_k et $O_k(\vec{L})$ sont les coefficients d'échange et les opérateurs équivalents appropriés à la symétrie cubique. La composante isotrope correspond à α_0 . Selon R.Orbach (1974), cette composante devrait être identique pour toutes les Terres Rares dans la même matrice. Il n'est pas exclu que les difficultés mentionnées au sujet de PdDy soient liées à l'anisotropie de l'échange. Les évidences expérimentales d'un tel effet sont encore rares (N.L.Huang et al. (1968); N.Kaplan et al. (1973)) et rendent une estimation quantitative difficile. Si un tel terme devait s'avérer important pour PdDy (et PdEr ?), une première conséquence à envisager serait une modification du paramètre x . Comme de nouveaux paramètres (α_4 et α_6) sont introduits dans le problème, il importe non seulement d'effectuer un calcul approprié mais encore d'acquérir des données expérimentales indépendantes.

Chapitre VII

CONCLUSION

Nous avons étudié par ESR les effets de champ cristallin dans un métal. Grâce à la connaissance de cette interaction, de nouvelles perspectives s'ouvrent à la résonance d'impuretés magnétiques dans des alliages et composés métalliques.

L'étude du Gd^{3+} (état S) a toutefois montré que les conditions pour une bonne résolution de la structure fine dans les métaux sont difficiles à réaliser. Dès que la relaxation par échange est importante comparée à la séparation de structure fine, les effets dynamiques tendent à faire disparaître la structure. Il importera donc de prendre en considération les effets d'"exchange narrowing" si l'on veut résoudre la structure fine (tout comme d'ailleurs les composantes hyperfines) dans des systèmes métalliques. Au sujet du $PdGd$, la portée de la polarisation peut être étudiée par l'effet d'impuretés non magnétiques (adjonction de Lu à $PdGd$) sur la raie centrale. Une information sur l'importance de la densité d'états pour la résolution d'un spectre peut s'obtenir par investigation des alliages de la série Rh-Pd-Ag. Ce genre de données serait très utile dans la perspective d'observer la structure fine du Mn dans un métal.

Parmi les états non-S de Terres Rares, seuls ont été observés Dy, Er et Yb. Aucune raison fondamentale ne s'oppose à voir la résonance de Terres Rares légères. Nous avons examiné (sans succès) des monocristaux de Pd avec des ions de Kramers tels Ce^{3+} , Nd^{3+} et Sm^{3+} . Ces échecs appellent une recherche par d'autres méthodes (résistivité, susceptibilité, effet Møsshauer, etc.). Les informations que fourniraient de telles mesures devraient permettre de choisir les conditions les plus favorables à l'observation de l'ESR. Une telle démarche peut s'avérer fructueuse également pour aborder le problème des états non-S d'éléments de transition 3d.

Un problème intéressant subsiste quant à une contribution anisotrope à l'échange. Il n'en existe actuellement aucune estimation quantitative. L'apparition de nouveaux paramètres nécessite des données expérimentales complémentaires. En plus de mesures d'ESR sur différentes impuretés dans la même matrice, on peut envisager une investigation de l'échange par d'autres techniques. Dans le même contexte, une meilleure compréhension de l'échange découlera de la prise en considération d'une structure de bande plus concrète des électrons de conduction dans le métal (en particulier dans Pd).

La structure hyperfine des isotopes ^{161}Dy , ^{163}Dy ($I=5/2$) et ^{167}Er ($I=7/2$) dans des monocristaux de Pd a pu être observée grâce à l'utilisation d'éléments enrichis. Les résultats devront être interprétés dans le cadre d'un quadruplet électronique Γ_8 . Ce problème suscitera inmanquablement de nouvelles expériences.

Nous mentionnerons pour terminer deux vastes domaines qui réservent encore beaucoup de promesses à l'ESR: les systèmes concentrés (en particulier les composés intermétalliques tels GdAl_2 , SmCo_5 , etc) et les supraconducteurs. Dans les premiers, l'ESR peut contribuer à mieux comprendre le couplage dipolaire par l'étude de l'anisotropie magnétique. Dans les seconds, la résonance complète utilement les mesures de supraconductivité parce que champ et température critiques, temps de diffusion spin-orbite, g-shift et largeur de raie sont étroitement liés. Plusieurs sujets apparaissent comme séduisants : étude de la distribution de champ dans un supraconducteur par le biais de la forme de raie, mise en évidence d'effets de champ cristallin et observation d'impuretés non-S dans l'état supraconducteur.

Appendice

Relaxation par échange d'un doublet isolé selon Redfield

Il est facile de calculer un taux de relaxation avec l'équation de Redfield (voir (64), chap.II.D.2)

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \overline{S^r} \rangle}{dt} = & \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{\substack{aa' \\ bb'}} S_{ab}^q S_{b'a'}^q \left[j(a-b) + j(a'-b') \right] \rho_{bb'} S_{a'a}^r \\ & - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{\substack{aa' \\ bb'}} \left[\delta_{a'b'} \sum_c S_{cb}^q S_{ac}^q j(c-b) + \delta_{ab} \sum_c S_{ca}^q S_{b'c}^q j(c-b') \right] \rho_{bb'} S_{a'a}^r \end{aligned} \quad (A1)$$

si elle se réduit à la forme

$$\frac{d\langle \overline{S^r} \rangle}{dt} = - \delta_{\text{Red}} \langle \overline{S^r} \rangle \quad (A2)$$

où δ_{Red} est le taux de relaxation cherché. Si nous considérons un doublet, les indices de sommation dans la formule (A1) ne peuvent adopter que les valeurs qui correspondent aux états $| - \rangle$ et $| + \rangle$. Pour a et a' , quatre arrangements sont possibles

$$\begin{aligned} 1^{\circ} \quad a = | - \rangle \text{ et } a' = | + \rangle & \qquad 2^{\circ} \quad a = | + \rangle \text{ et } a' = | - \rangle \\ 3^{\circ} \quad a = | - \rangle \text{ et } a' = | - \rangle & \qquad 4^{\circ} \quad a = | + \rangle \text{ et } a' = | + \rangle \end{aligned}$$

Vu les restrictions imposées aux indices b et b' par la condition $a - a' = b - b'$ (même différences d'énergies), les sommes de l'équations (A1) se limitent aux contributions

$$1^{\circ} \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \left\{ s_{--}^q s_{++}^q 2j(0) - s_{--}^q s_{--}^q j(0) - s_{+-}^q s_{-+}^q j(\omega) \right. \\ \left. - s_{-+}^q s_{+-}^q j(-\omega) - s_{++}^q s_{++}^q j(0) \right\} \rho_{-+} s_{+-}^r$$

$$2^{\circ} \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \left\{ s_{++}^q s_{--}^q 2j(0) - s_{+-}^q s_{-+}^q j(-\omega) - s_{++}^q s_{++}^q j(0) \right. \\ \left. - s_{--}^q s_{--}^q j(0) - s_{+-}^q s_{-+}^q j(+\omega) \right\} \rho_{+-} s_{-+}^r$$

$$3^{\circ} \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2 \left\{ s_{--}^q s_{--}^q j(0) \rho_{--} + s_{-+}^q s_{+-}^q j(-\omega) \rho_{++} \right\} s_{--}^r \\ - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2 \left\{ s_{--}^q s_{--}^q j(0) + s_{+-}^q s_{-+}^q j(+\omega) \right\} \rho_{--} s_{--}^r$$

$$4^{\circ} \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2 \left\{ s_{+-}^q s_{-+}^q j(+\omega) \rho_{--} + s_{++}^q s_{++}^q j(0) \rho_{++} \right\} s_{++}^r \\ - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2 \left\{ s_{-+}^q s_{+-}^q j(-\omega) + s_{++}^q s_{++}^q j(0) \right\} \rho_{++} s_{++}^r$$

On remarque que pour 1° et 2° les termes en $j(0)$ donnent un carré parfait alors que dans 3° et 4° ils s'annulent. L'équation de relaxation pour un doublet se résume alors à

$$\frac{d\langle \overline{s^r} \rangle}{dt} = - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q (s_{--}^q - s_{++}^q)^2 j(0) \left\{ \rho_{-+} s_{+-}^r + \rho_{+-} s_{-+}^r \right\} \\ - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q s_{-+}^q s_{+-}^q \left[j(\omega) + j(-\omega) \right] \left\{ \rho_{-+} s_{+-}^r + \rho_{+-} s_{-+}^r \right\} \\ - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2s_{-+}^q s_{+-}^q \left[j(\omega) \rho_{--} - j(-\omega) \rho_{++} \right] s_{--}^r \\ - \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q 2s_{-+}^q s_{+-}^q \left[j(-\omega) \rho_{++} - j(\omega) \rho_{--} \right] s_{++}^r \quad (A3)$$

Cette dernière équation adopte la forme (A2) dans la limite $\hbar\omega \ll kT$ généralement valable dans l'expérience ($\hbar\omega_0 \approx 0.45$ °K). En vertu de l'expression pour la densité spectrale (63) des électrons de conduction, on peut remplacer $j(0)$ et $j(\pm\omega)$ par $\hbar\pi [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 kT$. Comme $S_{--}^z = -S_{++}^z$, $S_{+-}^{x,y}$ et $S_{-+}^{x,y}$ sont les seuls éléments de matrice non-nuls, l'équation (A3) conduit aux taux de relaxation longitudinale ($r=z$) et transversale ($r=x,y$)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi kT}{2\hbar} [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 (S_{-+}^x S_{+-}^x + S_{-+}^y S_{+-}^y) \quad (A4)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi kT}{2\hbar} [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 \left\{ (S_{++}^z - S_{--}^z)^2 + 2(S_{-+}^x S_{+-}^x + S_{-+}^y S_{+-}^y) \right\} \quad (A5)$$

Si nous définissons les facteurs g par

$$g_x = 2 |S_{+-}^x| \quad g_y = 2 |S_{+-}^y| \quad g_z = |S_{++}^z - S_{--}^z| \quad (A6)$$

les équations (A4) et (A5) deviennent plus familières

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi kT}{2\hbar} [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 (g_x^2 + g_y^2) \quad (A7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi kT}{2\hbar} [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 \left\{ g_z^2 + \frac{1}{2} (g_x^2 + g_y^2) \right\} \quad (A8)$$

Pour un facteur g isotrope, donc $g_x = g_y = g_z = g$, on s'aperçoit spontanément que les équations (A7) et (A8) vérifient la relation bien connue pour les métaux (J.Zitkova et al. (1971))

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\pi kT}{2\hbar} g^2 [\mathcal{J}\eta(E_F)]^2 + \frac{1}{2T_1} = \frac{1}{T_1} \quad (A9)$$

$J=5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	
			F_k			
60	60	84	120	60	60	$O_4^0 = 35 J_z^4 - 30 J(J+1)J_z^2 + 25 J_z^2 - 6 J(J+1) + 3 J^2(J+1)^2$
3	3	3	$12\sqrt{5}$	3	6	$O_4^3 = \frac{1}{4} \left\{ J_z (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) J_z \right\}$
12	12	$12\sqrt{7}$	$12\sqrt{2}$	12	12	$O_4^4 = \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4)$
	1260	5040	7560	2160	13860	$O_6^0 = 231 J_z^6 - 315 J(J+1)J_z^4 + 735 J_z^4 + 105 J^2(J+1)^2 J_z^2 - 525 J(J+1)J_z^2$ $+ 294 J_z^2 - 5 J^3(J+1)^3 + 40 J^2(J+1)^2 - 60 J(J+1)$
	36	360	$36\sqrt{5}$	360	1980	$O_6^3 = \frac{1}{4} \left\{ \left[11 J_z^3 - 3 J(J+1) J_z - 59 J_z \right] (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) \left[11 J_z^3 - 3 J(J+1) J_z - 59 J_z \right] \right\}$
	60	$60\sqrt{7}$	$180\sqrt{2}$	360	660	$O_6^4 = \frac{1}{4} \left\{ \left[11 J_z^2 - J(J+1) - 38 \right] (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4) \left[11 J_z^2 - J(J+1) - 38 \right] \right\}$
	360	360	360	720	$360\sqrt{11}$	$O_6^6 = \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6)$

Table A. Opérateurs équivalents de Stevens O_k^q et facteurs multiplicatifs F_k (K.W.H.Stevens (1952)).

De Gennes			Facteurs multiplicatifs (a)			spin ^(b) orbite		Intégrales radiales ^(c)		
Ions	$2S+1L_J$	g_J	$g_J \sqrt{J(J+1)}$	$(g_J-1)^2 J(J+1)$	α	β	γ	$\Sigma (\text{cm}^{-1})$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$ $\langle r^6 \rangle$
Ce ³⁺ 4f ¹	2F _{5/2}	6/7	2.54	0.17	$-\frac{2}{5.7}$	$\frac{2}{5.7.9}$	0	619	1.2	3.455 21.226
Pr ³⁺ 4f ²	2H ₄	4/5	3.58	0.80	$-\frac{4.13}{9.11.25}$	$-\frac{4}{5.9.121}$	$\frac{16.17}{5.7.13.81.121}$	754	1.086	2.822 15.726
Nd ³⁺ 4f ³	4I _{9/2}	8/11	3.62	1.84	$-\frac{7}{9.121}$	$-\frac{8.17}{13.27.1331}$	$-\frac{5.17.19}{7.27.169.1331}$	895	1.001	2.401 12.396
Pm ³⁺ 4f ⁴	5I ₄	3/5	2.68	3.2	$\frac{2.7}{3.5.121}$	$\frac{7.8.17}{5.13.27.1331}$	$\frac{8.17.19}{7.27.169.1331}$	1043	-	-
Sm ³⁺ 4f ⁵	6H _{5/2}	2/7	0.84	4.54	$\frac{13}{5.7.9}$	$\frac{2.13}{5.7.11.27}$	0	1196	0.883	1.897 8.775
Eu ²⁺ 4f ⁷	8S _{7/2}	2	7.94	15.75	-	-	-	-	0.938	1.697 7.442
Gd ³⁺ 4f ⁷	8S _{7/2}	2	7.94	15.75	-	-	-	1534	0.785	1.515 6.281
Tb ³⁺ 4f ⁸	7F ₆	3/2	9.72	10.5	$-\frac{1}{9.11}$	$\frac{2}{5.27.121}$	$\frac{1}{7.13.81.121}$	1720	0.755	1.419 5.688
Dy ³⁺ 4f ⁹	6H _{15/2}	4/3	10.63	7.08	$-\frac{2}{5.7.9}$	$-\frac{8}{5.7.11.13.27}$	$\frac{4}{7.27.121.169}$	1921	0.726	1.322 5.102
Ho ³⁺ 4f ¹⁰	5I ₈	5/4	10.6	4.5	$-\frac{1}{2.9.25}$	$-\frac{1}{2.3.5.7.11.13}$	$\frac{5}{7.27.121.169}$	2139	0.695	1.219 4.502
Er ³⁺ 4f ¹¹	4I _{15/2}	6/5	9.59	2.55	$\frac{4}{7.9.25}$	$\frac{2}{5.7.9.11.13}$	$\frac{8}{7.27.121.169}$	2380	0.666	1.126 3.978
Tm ³⁺ 4f ¹²	3H ₆	7/6	7.57	1.17	$\frac{1}{9.11}$	$\frac{8}{5.81.121}$	$\frac{5}{7.13.81.121}$	2648	0.646	1.067 3.647
Yb ³⁺ 4f ¹³	2F _{7/2}	8/7	4.54	0.32	$\frac{2}{7.9}$	$-\frac{2}{3.5.7.11}$	$\frac{4}{7.11.13.27}$	2951	0.613	0.960 3.104

Table B. Quelques paramètres caractéristiques des éléments de Terres Rares.
 (a) K.W.H.Stevens (1972); (b) B.R.Judd et al. (1961); (c) A.J.Freeman et al. (1965).

BIBLIOGRAPHIE

- A.Abragam and B.Bleaney,EPR of Transition Ions,Clarendon Press,Oxford (1970)
- M.M.Abraham,L.A.Boatner,C.B.Finch,E.J.Lee and R.A.Weeks J.Phys.Chem.Sol. 28 81 (1967)
- P.W.Anderson J.Phys.Soc.Jap. 9 316 (1954)
- Y.Ayant,E.Belorizky et J.Rosset J.Phys.Radium 23 201 (1962)
- S.E.Barnes,Preprint
- S.E.Barnes and J.Zitkova-Wilcox Phys.Rev. B 7 2163 (1973)
- Ch.Barrett and T.B.Massalski,Structure of Metals, McGraw Hill (1966)
- H.Bethe Ann.Phys. 3 133 (1929)
- R.W.Bierig and M.J.Weber Phys.Rev. 132 164 (1963)
- R.W.Bierig,M.J.Weber and S.I.Warshaw Phys.Rev. 180 1917 (1970)
- R.J.Birgeneau Can.J.Phys. 45 3761 (1967)
- R.J.Birgeneau,E.Bucher,L.Passell and K.C.Turberfield Phys.Rev. B 4 718 (1971)
- B.Bleaney Proc.Roy.Soc. 23 937 et 939 (1959)
- M.Borg,R.Buisson and C.Jacolin Phys.Rev. B 1 1917 (1970)
- C.R.Burr and R.Orbach Phys.Rev.Lett. 19 1133 (1967)
- E.P.Chock,R.Chui,D.Davidov,R.Orbach,D.Shaltiel and L.J.Tao Phys. Rev.Lett. 27 582 (1971)
- E.P.Chock,D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori and L.J.Tao Phys.Rev. B 5 2735 (1972)
- R.Chui,R.Orbach and B.L.Gelman Phys.Rev. B 2 2298 (1970)
- H.Cottet and M.Peter Helv.Phys.Acta 40 361 (1967)
- H.Cottet,P.Donzé,J.Dupraz,B.Giovannini and M.Peter Z.angew.Phys. 24 249 (1968)
- H.Cottet and M.Peter Sol.St.Comm. 8 1601 (1970)
- H.Cottet Thèse (1971)
- E.Daniel and J.Friedel J.Low T.Phys. 9 933 (1964)
- O.Danielson and P.A.Lindgard,Risö Report N^o 259 Danish Energy Comm. (March 1972)
- D.Davidov,R.Orbach,L.J.Tao and E.P.Chock (a) Phys.Lett. 34 A 379 (1971)
- D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori,D.Shaltiel and L.J.Tao (b) Phys.Lett. 37 A 361 (1971)
- D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori,L.J.Tao and B.Ricks (a) Phys.Rev. B 5 1711 (1972)
- D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori,L.J.Tao and B.Ricks (b) Phys.Lett. 40 A 269 (1972)
- D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori,D.Shaltiel,L.J.Tao and B.Ricks (c) Sol.St.Comm. 10 451 (1972)
- D.Davidov,R.Orbach,C.Rettori,L.J.Tao and E.P.Chock (d) Phys.Rev.Lett. 28 490 (1972)
- D.Davidov,C.Rettori and H.M.Kim (a) Phys.Rev. à paraître
- D.Davidov,C.Rettori,E.P.Chock,R.Orbach and M.B.Maple (b)
- Proced.of 18th Annual Conf.onMagnetism,Denver 1972,Am.Inst.Phys. p. 138 (1973)

- D. Davidov, C. Rettori, A. Dixon, K. Baberschke, E. P. Chock and R. Orbach (c) Phys. Rev. B 8 3563 (1973)
- D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori and E. P. Chock (d) Sol. St. Comm. 12 621 (1973)
- D. Descamps et Y. Merle d'Aubigné Phys. Lett. 8 5 (1964)
- R. A. Devine, D. Shaltiel, J. -M. Moret, J. Ortelli, W. Zingg and M. Peter (a) Sol. St. Comm. 11 525 (1972)
- R. A. B. Devine, W. Zingg and J. -M. Moret (b) Sol. St. Comm. 11 233 (1972)
- R. A. Devine, J. -M. Moret, J. Ortelli, D. Shaltiel, W. Zingg and M. Peter (c) Sol. St. Comm. 10 575 (1972)
- R. Doclo, S. Foner and A. Narath J. Appl. Phys. 40 1206 (1969)
- J. Dupraz, B. Giovannini, R. Orbach, J. D. Riley et J. Zitkova Proceed. of Int. Symp. on Magn. Resonance, p. 197, Australia (1969), Plenum Press (1970)
- Y. Ebina, Science Reports of Res. Inst. (Tohoku) 15 B 47 (1963)
- R. J. Elliott and K. W. H. Stevens Proc. Roy. Soc. A 218 553 (1953)
- U. Engel, K. Baberschke, G. Koopmann, S. Hüfner and M. Wilhelm Sol. St. Comm. 12 977 (1973)
- EPR of Ions in metals, Proceed. of Conf., Haute-Nendaz, Switzerland (1973),
Ed. G. Cohen and B. Giovannini, Univ. of Geneva (1974)
- A. J. Freeman and R. E. Watson Phys. Rev. 127 2058 (1962)
- A. J. Freeman and R. E. Watson dans Magnetism, vol. IIA, Ed. G. T. Rado and H. Suhl, Acad. Press (1965)
- J. Friedel Nuovo Cimento S 7 287 (1958)
- J. J. Gilman, The Art and Science of Growing Crystals, J. Wiley (1963)
- B. Giovannini, M. Peter and J. R. Schrieffer Phys. Rev. Lett. 12 736 (1964)
- B. Giovannini, M. Peter and S. Koidé Phys. Rev. 149 251 (1966)
- B. Giovannini, Thèse, Université de Genève (1968)
- B. Giovannini, Notes du cours de Phénoménologie de la fonction de réponse (1972)
- F. Gonzales-Jimenez and P. Imbert Sol. St. Comm. 13 85 (1973)
- A. C. Gossard, A. J. Heeger and J. H. Wernick J. Appl. Phys. 38 1251 (1967)
- W. Götze and P. Wölfle J. Low Temp. Phys. 5 575 (1971)
- D. Griffiths and B. R. Coles Phys. Rev. Lett. 16 1093 (1966)
- R. P. Guertin, S. Foner, E. J. Mc Niff Jr. and H. C. Praddaude J. Appl. Phys. 42 1550 (1971)
- H. Hasegawa Progr. Theor. Phys. 21 483 (1959)
- A. J. Heeger, Solid State Physics, Ed. F. Seitz, D. Turnbull & H. Ehrenreich vol. 23 283 (1969)
- L. L. Hirst Phys. Rev. 181 597 (1969)
- L. L. Hirst, W. Schäfer, D. Seipler and B. Elschner Phys. Rev. B 8 64 (1973)
- N. L. Huang and J. H. van Vleck Sol. St. Comm. 6 557 (1968)
- M. T. Hutchings, Sol. Stat. Phys. (Ed. F. Seitz and D. Turnbull) vol. 16 227 (1964)
- B. R. Judd and I. Lindgren Phys. Rev. 122 1802 (1961)
- N. Kaplan, E. Dormann, K. H. J. Buschow and D. Lebenbaum Phys. Rev. B 7 40 (1973)

T.Kasuya	Progr.Theor.Phys.	<u>16</u>	45	(1956)
G.Koopmann,U.Engel,K.Baberschke and S.Hüfner	Sol.St.Comm	<u>11</u>	1197	(1972)
J.Korringa	Physica	<u>19</u>	601	(1950)
R.Kubo	J.Phys.Soc.Jap.	<u>12</u>	570	(1972)
R.Lacroix	Helv.Phys.Acta	<u>30</u>	354	(1957)
D.C.Langreth and J.W.Wilkins	Phys.Rev.	B <u>6</u>	3189	(1972)
K.R.Lea,M.J.M.Leask and W.P.Wolf	J.Phys.Chem.Sol.	<u>23</u>	1381	(1962)
P.L.Li,F.T.Hedgcock,W.B.Muir and J.-O.Ström-Olsen	Phys.Rev.Lett.	<u>31</u>	29	(1973)
O.Loebich,Die Palladium-Legierungen der Seltenen Erdmetalle, Dissertation,Hochschule Aachen				(1971)
W.Low and D.Shaltiel	J.Phys.Chem.Sol.	<u>6</u>	315	(1958)
K.Maki	Phys.Rev.	<u>8</u>	191	(1973)
S.A.Marshall and R.A.Serway	Phys.Rev.	<u>171</u>	345	(1968)
D.H.Martin,Magnetism in Solids, Iliffe, London				(1967)
J.-M.Moret,R.Orbach,M.Peter,D.Shaltiel,J.Suss,W.Zingg and R.A.B.Devine	Preprint			(1974)
T.Moriya	J.Phys.Soc.Jap.	<u>18</u>	516	(1963)
A.P.Murani	Sol.St.Comm.	<u>12</u>	295	(1973)
H.Nara and M.Schlesinger	Sol.St.Comm.	<u>9</u>	1247	(1971)
A.Narath and H.T.Weaver	Phys.Rev.	<u>175</u>	373	(1968)
A.Narath and H.T.Weaver	J.Appl.Phys.	<u>41</u>	1122	(1970)
I.Novik,B.D.Dunlap and G.M.Kalvius	Phys.Rev.	B <u>6</u>	1048	(1972)
R.Orbach and H.J.Spencer	Phys.Rev.	<u>179</u>	690	(1969)
R.Orbach, communication privée				(1974)
A.W.Overhauser	Phys.Rev.	<u>89</u>	689	(1953)
J.Owen,M.Browne,W.D.Knight and C.Kittel	Phys.Rev.	<u>102</u>	1501	(1956)
M.Peter	J.Appl.Phys.	<u>32</u>	338 S	(1961)
M.Peter,D.Shaltiel,J.H.Wernick,H.J.Williams,J.B.Mock and R.C.Sherwood	(a) Phys.Rev.	<u>126</u>	1395	(1962)
M.Peter,D.Shaltiel,J.H.Wernick,H.J.Williams,J.B.Mock and R.C.Sherwood	(b) Phys.Rev.Lett.	<u>9</u>	50	(1962)
M.Peter,J.Dupraz and H.Cottet	Helv.Phys.Acta	<u>40</u>	301	(1967)
M.Peter,Cours de Chapitres choisis				(1973)
T.Plefka	Phys.Stat.Sol. (b)	<u>55</u>	129	(1973)
Ch.P.Poole,Jr.,Electron Spin Resonance,Interscience Publishers,New-York				(1967)
Praddaude and H.Gärtner	Phys.Lett.	<u>34</u> A	217	(1971)

H.C.Praddaude	Phys.Lett.	<u>42</u>	A	97	(1972)
H.C.Praddaude,R.P.Guertin,S.Foner and E.J.Mc Niff,Jr.					
Proceed.on Magnetism and Magn.Mat.,Denver 1972, Am.Inst.Phys., p.1115					(1973)
Proceed.of Conf.on EPR of Ions in Metals,Haute-Nendaz,Switzerland					(1973)
Ed. G.Cohen and B.Giovannini, Univ. of Geneva					(1974)
H.-G.Purwins,E.Walker,P.Donzé,A.Treyvaud,A.Furrer,W.Bührer and H.Heer	Sol.St.Comm.	<u>12</u>		117	(1973)
C.Rettori,D.Davidov,R.Orbach,E.P.Chock and B.Ricks	(a) Phys.Rev.	B	<u>7</u>	1	(1973)
C.Rettori,D.Davidov,P.Chaikin and R.Orbach	(b) Phys.Rev.Lett		<u>30</u>	437	(1973)
M.A.Ruderman and C.Kittel	Phys.Rec.		<u>96</u>	99	(1954)
L.I.Schiff,Quantum Mechanics, 2 nd ed.,New-York, p.199					(1955)
D.Shaltiel,J.H.Wernick,H.J.Williams and M.Peter	(a) Phys.Rev.	<u>135</u>	A	1346	(1964)
D.Shaltiel,J.H.Wernick and V.Jaccarino	(b) J.Appl.Phys.	<u>35</u>		978	(1964)
D.Shaltiel,A.C.Gossard and J.H.Wernick	Phys.Rev.	<u>137</u>	A	1027	(1965)
R.W.Shaw,Jr. and W.W.Warren,Jr.	Phys.Rev.	B	<u>3</u>	1562	(1971)
G.K.Shenoy,J.Stöhr and G.M.Kalvius	Sol.St.Comm.	<u>13</u>		909	(1973)
Ch.P.Slichter,Principles of Magnetic Resonance,Harper and Row, p.142					(1963)
D.Smith and J.H.M.Thornley	Proc.Phys.Soc.	<u>89</u>		779	(1966)
F.H.Spedding and A.H.Daane,The Rare Earths, J.Wiley					(1961)
H.J.Spencer and R.Orbach	Phys.Rev.	<u>179</u>		683	(1969)
K.W.H.Stevens	Proc.Phys.Soc.A	<u>65</u>		209	(1952)
Sung Ho Choh and G.Seidel	Phys.Rev.	B	<u>7</u>	5011	(1973)
L.J.Tao,D.Davidov,R.Orbach,D.Shaltiel and C.R.Burr	Phys.Rev.Lett	<u>26</u>		1438	(1971)
K.N.R.Taylor and M.I.Darby,Physics of Rare Earth Solids,Chapman and Hall,London					(1972)
M.Tinkham,Group Theory and Quantum Mechanics,Mac Graw Hill					(1964)
Vishwamittar,S.P.Taneja and S.P.Puri	J.Phys.Chem.Sol.	<u>33</u>		965	(1972)
E.Walker,Thèse, Université de Genève					(1970)
M.B.Walker	Phys.Rev.	<u>176</u>		432	(1968)
M.B.Walker	Phys.Rev.	B	<u>1</u>	3690	(1970)
R.E.Watson,S.Koidé,M.Peter and A.J.Freeman	Phys.Rev	<u>139A</u>		167	(1965)
R.E.Watson,Hyperfine Inter.,A.J.Freeman and B.R.Frankel,Acad.Press				413	(1967)
G.Weimann,B.Elschner,K.H.J.Buschow and R.P.van Stapele	Sol.St.Comm.	<u>11</u>		871	(1972)
H.W.de Wijn,A.M.van Diepen and K.H.J.Buschow	Phys.Rev.	B	<u>7</u>	524	(1973)
G.Williams and L.L.Hirst	Phys.Rev.	<u>185</u>		407	(1969)
P.Wölfe	Z.Physik	<u>242</u>		262	(1971)
B.G.Wybourne,Spectroscopic Properties of Rare Earths, J.Wiley					(1965)
K.Yosida	Phys.Rev.	<u>106</u>		893	(1957)
P.H.Zimmermann,D.Davidov,R.Orbach,L.J.Tao and J.Zitkova	Phys.Rev.	B	<u>6</u>	2783	(1972)

